



**HAL**  
open science

**Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique :  
caractérisation multi-échelle des propriétés  
physico-électrochimiques des couches de produits de  
corrosion.**

Hélène Lotz

► **To cite this version:**

Hélène Lotz. Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique : caractérisation multi-échelle des propriétés physico-électrochimiques des couches de produits de corrosion.. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASF033 . tel-03118325

**HAL Id: tel-03118325**

**<https://theses.hal.science/tel-03118325>**

Submitted on 22 Jan 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mécanismes de corrosion du fer en milieu  
anoxique : caractérisation multi-échelle des  
propriétés physico-électrochimiques des  
couches de produits de corrosion

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 571 : molécules, matériaux, instrumentation et  
biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat: Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette,  
France

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,  
le 03/12/2020, par**

**Hélène Lotz**

**Composition du Jury**

<b>Philippe REFAIT</b> Professeur, La Rochelle Université - CNRS	Président
<b>François ROPITAL</b> Professeur, IFPEN	Rapporteur
<b>Céline REMAZEILLES</b> Maître de conférence HDR, La Rochelle Université - CNRS	Rapporteur
<b>Ina REICHE</b> Directeur de recherche, CNRS	Examinatrice
<b>Delphine NEFF</b> Ingénieur chercheur, CEA	Directrice de thèse
<b>Florence MERCIER-BION</b> Chargé de recherche, CNRS	Co-directrice de thèse
<b>Christian BATAILLON</b> Ingénieur chercheur, CEA	Encadrant
<b>Philippe DILLMANN</b> Directeur de recherche, CNRS	Encadrant
<b>Valérie L'HOSTIS</b> Ingénieur chercheur, CEA	Invitée
<b>Valérie DEYDIER</b> Ingénieur, Andra	Invitée



# Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement de trois années de travail remplies de belles rencontres et de riches collaborations.

Dans un premier temps, je remercie le CEA, pour avoir financé ce projet dans le cadre d'un sujet de thèse phare amont-aval entre le LAPA (DRF) et le LECA (DEN).

J'adresse mes sincères remerciements à mes directrices de thèse : Delphine Neff et Florence Mercier-Bion. Je vous remercie infiniment pour votre confiance, votre expertise, pour votre aide et votre soutien durant ces trois années.

Je remercie Philippe Dillmann pour m'avoir accueillie au LAPA et surtout pour avoir suivi mon travail malgré cet emploi du temps bien chargé.

Merci également à Christian Bataillon pour la mise en place des expériences de corrosion mais aussi pour ton aide, que ce soit dans la compréhension d'une expérience "foireuse" ou dans les mécanismes de corrosion. Ton soutien durant ces années de thèse, la rédaction et la préparation de la soutenance, a été très précieux.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir participé à ma soutenance de thèse : Philippe Refait pour avoir tenu la présidence de ce jury, Céline Rémazeilles et François Ropital pour leur rôle de rapporteur, Ina Reiche pour avoir examiné mon travail. Merci également à Valérie Deydier et Valérie L'Hostis pour leurs remarques qui m'ont permis de réfléchir au-delà de mon sujet de thèse.

Ce travail est le fruit de multiples collaborations et je tiens à remercier toutes les chercheurs qui m'ont aidée dans mes analyses ; qui se sont intéressés et impliqués dans ce projet.

Merci à Sylvain Bauvais, Enrique Vega et Mickael Bouhier pour vos formations respectives sur les différents outils accessibles au LAPA : microscopie optique, MEB et Raman.

Merci également à Eddy Foy pour ton aide et ta formation en STXM/XANES qui m'a permis d'être opérationnelle très rapidement.

Je tiens à remercier vivement Jim Hoarau (LEEL) pour la conception des petits outils qui m'ont bien aidé pour mes expériences.

Merci également à Jérôme Varlet (LISL) pour m'avoir formée aux polissages ioniques et m'avoir facilité l'accès à la technique.

Une grande partie des analyses n'auraient pas vu le jour sans les préparations FIB alors un grand merci à Emmanuel Gardes (CIMAP) pour toutes ces heures passées à prélever des lames minces et ces magnifiques images STEM. Un grand merci également à Isabelle Monet (CIMAP) pour les clichés MET.

Many thanks to James Dynes and Jian Wang (CLS) for the help on the beamline, the article proofreading (and for sending me back my pen!!!). Merci également à Rachid Belkou, Stefan Stanescu et Sufal Swaraj (SOLEIL) pour vos heures passées à fixer les problèmes sur Hermès pendant les dernières manip'. Ce furent des heures difficiles mais j'en retire beaucoup de positif avec une meilleure compréhension de la technique.

Je remercie également Nicolas Nuns (UCCS) pour les analyses ToF-SIMS et ta disponibilité pour répondre à toutes mes questions de dernière minute.

Merci également à Ludovic Tortech (LISEN), pour ces journées entières passées à tenter de paramétrer les analyses C-AFM et réfléchir à l'optimisation de la préparation des échantillons. Merci de m'avoir formée à la technique et de m'avoir laissée apprendre de mes erreurs.

Un grand merci à Michel Schlegel (LISL) pour cette aide ponctuelle mais plus que nécessaire sur les manip' synchrotron et nos discussions très enrichissantes sur mes résultats.

Enfin, je remercie Imène Esteve (IMPCM) et Stéphane Gaboreau (BRGM) pour leur investissement dans l'acquisition et le traitement des données tomographies FIB.

Je n'aurais pas vécu ces années de thèse de la même manière sans un soutien de masse au laboratoire.

Un énorme merci à Erika pour avoir partagé ce bureau et m'avoir supportée tout ce temps ! Merci pour ton soutien franc, pour ta joie de vivre, pour nos discussions sur nos projets plus qu'enrichissantes. Je n'oublie pas nos folles aventures, les pierogis et la vodka de Cracovie, cette course folle dans l'aéroport de Saskatoon, et bien sûr Palù del Fersina !

Lucie, merci pour ta présence chaleureuse, ton énergie débordante et ton aide dans mes galères techniques et administratives, tu m'as sauvée plus d'une fois !

Charlotte, je te remercie pour ta bienveillance, pour m'avoir appris à relativiser dans les périodes difficiles et pour nos échanges quotidiens rafraichissants.

Silvia, un grand merci à toi pour ces moments de détente, pour m'avoir fait découvrir les petites placettes de Paris, le (vrai) Spritz, ces pépites de l'Andalousie et de ta ville !

Manon et Melissa, merci pour ces moments de pause très appréciés, pour m'avoir chaleureusement accueillie dans votre bureau dans les moments de procrastination intense, et pour avoir voulu m'apprendre à utiliser Photoshop pour mes schémas, bien essayé ! You're next ;)

Alexis, merci pour ton enthousiasme dans ces tentatives de modélisation, je suis sûr qu'on en sortira de bons résultats, un jour...

Emilie, merci pour ces échanges très enrichissants sur la recherche et l'après thèse qui m'ont permis de réfléchir à mes choix futurs.

Stéphanie, merci de m'avoir fait découvrir tes projets de recherche. Ces discussions étaient passionnantes !

J'ai une pensée également pour ceux qui n'ont été que de passage au LAPA : Djiby et Ana, vous avez égayé mon quotidien au labo.

Maeva, du LAPA à IPANEMA, ta présence chaleureuse et ton aide m'ont été plus que bénéfiques, merci !

Merci également à Leila, par CEA interposé, pour nos appels avec le téléphone fixe!

Je remercie également mes proches Sabine, Oriane, Justine, Lars, Basile, Aurélien, Christophe, Laura, Julien... De près comme de loin, par un petit mot ou une longue conversation, vous m'avez tellement apporté de bonheur et de motivation pendant cette période!

Je n'oublie pas ma famille, mes parents, ma grand-mère, ma marraine, merci pour votre soutien.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art</b> .....	5
1. <u>Généralités</u> .....	6
1.1. Les déchets radioactifs en France .....	6
1.2. Le stockage des déchets radioactifs en France .....	7
2. <u>Stockage des déchets de Haute Activité (HA)</u> .....	7
2.1. Cas particulier des déchets HA .....	7
2.2. Caractéristiques du milieu de stockage.....	9
2.3. Evolution des conditions du stockage .....	10
3. <u>Durabilité des éléments en acier dans le cadre du stockage des déchets HA</u> .....	11
3.1. Les expériences établies pour l'étude des interactions fer / Cox .....	12
3.1.1. Les expériences intégrales.....	12
3.1.2. Les expériences paramétriques.....	13
3.1.3. Les analogues archéologiques.....	13
3.1.4. La modélisation .....	14
3.2. Résumé des observations sur les systèmes fer/environnement .....	15
3.2.1. Réactions électrochimiques en milieu anoxique carbonaté .....	15
3.2.2. Nature et propriétés des phases formées.....	15
3.2.2.1. Les carbonates de fer .....	16
3.2.2.2. Les sulfures de fer .....	16
3.2.2.3. Les silicates de fer .....	17
3.2.2.4. Les oxydes de fer .....	18
3.2.3. Morphologie et nature des CPC .....	19
3.2.3.1. Expériences intégrales CORRIDDA et Arcorr2008.....	19
3.2.3.2. Analogues archéologiques .....	22
3.2.4. Propriétés de transport d'espèces dans les CPC.....	24
3.2.4.1. Couches carbonatées .....	24
3.2.4.2. Couches silicatées .....	29
3.2.4.3. Couches d'oxyde .....	30
3.2.5. Etude de la réaction cathodique .....	32
4. <u>Synthèse et objectifs de la thèse</u> .....	34
Références.....	36



<b>Chapitre 2 : Méthodologie</b> .....	43
1. <u>Choix des substrats métalliques</u> .....	46
2. <u>Protocoles expérimentaux</u> .....	47
2.1 Expériences de corrosion .....	47
2.1.1 Corrosion en milieu dépourvu de carbonate et enrichi en silicate (1 mois) .....	47
2.1.2 Corrosion dans l'eau porale du Cox (2 semaines, 1 mois, 3 mois) .....	48
2.2 Expériences de corrosion en milieu marqué .....	49
2.2.2 Marquage <sup>2</sup> H.....	49
2.1.2 Marquage <sup>13</sup> C.....	50
3. <u>Préparation des échantillons</u> .....	51
3.1 Préparation des échantillons en coupe transversale .....	51
3.1.2 Enrobage/découpe .....	51
3.1.3 Polissage mécanique .....	51
3.1.4 Nettoyage ionique .....	51
3.2 Préparation des échantillons en lame mince .....	52
4. <u>Techniques de caractérisation</u> .....	53
4.1 Morphologie.....	53
4.1.1 Microscopie optique.....	53
4.1.2 Microscopie électronique à balayage .....	54
4.1.3 Microscopie électronique en transmission à balayage .....	55
4.1.4 Microscopie électronique en transmission .....	55
4.2 Structure.....	56
4.2.1 Spectroscopie $\mu$ -Raman.....	56
4.2.2 Microscopie X à balayage en transmission sous rayonnement synchrotron .....	57
4.3 Détection isotopique : ToF-SIMS.....	60
4.4 Conductivité .....	63
4.4.1 Mesure globale.....	63
4.4.2 Microscopie à force atomique en mode conducteur .....	63
Références.....	66
<b>Chapitre 3 : Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C</b> .....	67
<b>Chapitre 4 : Morphologie et nature des couches de produits de corrosion</b> .....	81
1. <u>Faciès de corrosion après un mois d'immersion</u> .....	82
1.1 Morphologie de surface des aciers .....	82
1.2 Caractérisation en coupe transversale.....	83
1.2.1 Echelle micrométrique .....	83
1.2.2 Echelle nanométrique .....	89

1.3.	Bilan .....	94
2.	<u>Faciès de corrosion après 3 mois</u> .....	97
2.1.	Morphologie de surface des aciers .....	97
2.2.	Caractérisation en coupe transversale.....	97
2.2.1.	Faciès de corrosion principal .....	99
2.2.2.	Bilan .....	106
2.2.3.	Faciès de corrosion secondaire .....	107
2.2.3.1.	Couches contenant du silicium .....	113
2.2.3.2.	Couche interfaciale.....	115
2.2.3.3.	Îlots d'oxyde présent dans la couche de carbonate.....	117
2.2.4.	Bilan .....	118
3.	<u>Bilan de la caractérisation chimique des systèmes de corrosion</u> .....	119
<b>Chapitre 5 : Etude du transport des espèces dans les couches de produits de corrosion</b> .....		121
1.	<u>Etude de la perméabilité des CPC par traçage au deutérium</u> .....	122
1.1.	Echantillons corrodés pendant 1 mois .....	122
1.1.1.	Echantillon P285NH.....	122
1.1.2.	Echantillon Armco .....	124
1.2.	Echantillons corrodés pendant 3 mois, faciès secondaire .....	126
1.2.1.	Echantillon P285NH.....	126
1.2.2.	Echantillon Armco .....	128
2.	<u>Diffusion et précipitation des espèces carbonatées dans les CPC: marquage <sup>13</sup>C</u> .....	131
3.	<u>Bilan</u> .....	133
	Références.....	134
<b>Chapitre 6 : Etude du transfert des électrons du métal vers les couches de produits de corrosion</b> .....		135
1.	<u>Conductivité globale</u> .....	136
2.	<u>Conductivité locale : aux échelles nanométriques</u> .....	137
2.1	Echantillons corrodés pendant 1 mois .....	138
2.1.1.	Echantillon P285NH.....	138
2.1.2.	Echantillon Armco .....	142
2.2.	Echantillon corrodé pendant 3 mois .....	145
2.2.1.	Echantillon P285NH.....	145
2.2.1.1.	Faciès principal .....	145
2.2.1.2.	Faciès secondaire .....	148
2.2.2.	Echantillon Armco .....	151
2.2.2.1.	Faciès principal .....	151
2.2.2.2.	Faciès secondaire .....	153

3. <u>Caractérisations complémentaires après l'identification de la sidérite conductrice</u> .....	157
4. <u>Bilan</u> .....	159
Références.....	160
<b>Chapitre 7 : Discussion</b> .....	161
1. <u>Propriétés chimiques des CPC</u> .....	162
1.1. Bilan des observations.....	162
1.1.1. Faciès de corrosion en milieu silicaté.....	162
1.1.2. Faciès après 1 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox.....	163
1.1.3. Faciès après 3 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox.....	164
1.1.4. Etapes de précipitation des CPC carbonatées et silicatées.....	165
1.2. Influence de la microstructure sur les CPC.....	166
1.2.1. Morphologie des CPC.....	166
1.2.2. Vitesse de corrosion.....	167
1.3. Conséquence de l'absence de carbonate sur les CPC.....	168
1.4. Comparaison des faciès de corrosion avec la littérature.....	169
1.4.1. Couches de carbonate de fer.....	169
1.4.2. Couche de silicate de fer.....	170
1.4.3. Couche d'oxyde de fer à l'interface M/CPC.....	171
2. <u>Etude de la réaction cathodique</u> .....	172
2.1. Diffusion de l'eau dans les CPC.....	172
2.2. Migration des électrons dans les CPC.....	174
3. <u>Mécanisme de corrosion des deux nuances d'aciers (ferritique et ferrito-perlitique) dans l'eau porale du Cox</u> .....	176
3.1. Formation de la bi-couche de sidérite calciée.....	177
3.2. Précipitation et dissolution de la magnétite.....	178
3.3. Formation des canaux de conduction de magnétite pour l'échantillon Armco.....	179
3.4. Formation de la sidérite calciée conductrice.....	180
3.5. Formation de la couche de nontronite.....	181
Références.....	182
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	185
<b>ANNEXES</b> .....	I
ANNEXE A :.....	II
ANNEXE B :.....	V
ANNEXE C :.....	VIII
ANNEXE D :.....	IX

### **Enregistrements**

La soutenance de thèse est accessible en suivant le lien suivant :

[Soutenance de Lotz Helene \(salle de soutenance\) - recording\\_1](#)

Les échanges avec le jury sont accessibles en suivant le lien suivant :

[Soutenance de Lotz Helene \(salle de soutenance\) - recording\\_2](#)



# Introduction

La corrosion est un processus électrochimique qui a lieu lorsqu'un métal réagit à son environnement. L'étude de la corrosion a pour but de comprendre le retour d'un matériau métallique vers son état thermodynamique le plus stable dans l'environnement avec lequel il interagit. Ce processus va engendrer la formation de couches de produits de corrosion (CPC) qui précipitent autour des éléments métalliques, affectant les propriétés de ceux-ci, et de ce fait, leur tenue sur le long terme dans leurs conditions d'utilisation. Les accidents liés à la corrosion sont rares [1] mais le coût économique, social et environnemental de la dégradation des métaux peut être significatif. La compréhension des phénomènes de corrosion est donc un outil indispensable pour la conception, le dimensionnement et la maintenance des éléments métalliques en service.

En milieu anoxique saturé en eau, la corrosion implique l'oxydation du métal, la réduction des protons de l'eau et l'interaction des ions métalliques avec l'environnement, induisant de ce fait la formation des CPC. Les problématiques autour de ce type de corrosion sont d'un intérêt majeur dans différents domaines dans lesquels interviennent notamment les alliages ferreux. Ce milieu de corrosion implique généralement une tenue des matériaux sur le long terme sans possibilité d'accès au matériau métallique.

Notamment, dans le cadre de la production d'hydrocarbure par les industries du gaz et du pétrole, des problématiques se posent autour de la corrosion des conduites de transport des fluides en présence du CO<sub>2</sub> dissout dans ces fluides [2]. Les conditions de corrosion correspondent alors à un milieu anoxique carbonaté au sein desquels la tenue mécanique des ouvrages en acier peut être dégradée.

Dans le cadre de la conservation d'objets archéologiques, la compréhension des processus de corrosion en milieu anoxique sur le long terme permet de comprendre comment ces objets métalliques ont conservé leur morphologie d'origine jusqu'à aujourd'hui [3]. De plus, lorsque l'excavation d'objets archéologiques n'est pas possible dans un avenir proche, des méthodes de conservation basées sur la préservation *in situ* peuvent être envisagées. Dans ce cas, la connaissance fine des mécanismes de corrosion permet d'envisager de laisser les objets enfouis sur le site, en mettant en place un suivi géochimiques assurant de la stabilité des conditions d'enfouissement.

Enfin, dans le cadre de l'étude de la faisabilité d'un site de stockage des déchets radioactifs HAVL par l'Andra, les problématiques se posent principalement sur l'estimation d'une vitesse de

corrosion des éléments en acier afin d'optimiser le dimensionnement de ces éléments dans le dispositif de stockage [4]. Le cahier des charges stipule que la tenue des parties métalliques doit être de plus de 1000 ans. Il est alors nécessaire de développer une connaissance fine des mécanismes de corrosion pour assurer une approche prédictive fiable permettant un dimensionnement sur d'aussi longues durées.

Cette thèse s'intègre plus particulièrement dans les problématiques de cette dernière thématique. L'objectif de cette étude est d'identifier les propriétés chimiques, physiques et électrochimiques des produits de corrosion au travers d'expériences dites paramétriques. L'évolution des CPC à court terme sera étudiée en terme de propriétés physico-électrochimiques afin d'améliorer la compréhension des processus de corrosion (passivation des aciers, réaction cathodique) sur les premiers stades de la corrosion. L'impact des espèces silicatées et carbonatées, en température et sur les premiers mois, sur les propriétés des CPC sera caractérisé en terme de morphologie et nature des CPC. Un intérêt particulier sera porté sur l'influence de la microstructure du substrat métallique notamment sur la réaction cathodique.

Ce mémoire s'articulera autour de sept chapitres. Le premier chapitre consistera en ne présentation des déchets radioactifs et leur conditionnement en site géologique profond. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des interactions fer/argile conduite à partir d'expériences de laboratoire, d'étude d'analogues archéologiques et de modèles prédictifs dans le cadre du stockage des déchets radioactifs. Les études menées sur la corrosion dans l'industrie pétrolière permettant de comprendre l'influence des couches de produits de corrosion carbonatées sur la vitesse de corrosion seront également développées. Les problématiques de cette étude seront établies à partir des limites rencontrées dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre seront détaillés la méthodologie d'analyses multi-échelles et multi techniques utilisée pour répondre aux problématiques de cette thèse, le choix des échantillons ainsi que les techniques analytiques employées. L'accent sera mis sur les protocoles de préparation des échantillons permettant d'optimiser l'acquisition des données pour chaque technique analytique.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation morphologique et structurale des systèmes de corrosion dans un environnement purement silicaté sans espèces carbonatés afin d'observer l'évolution des CPC. Les résultats de chapitre seront présentés sous forme d'un résumé dans la thèse et d'un article scientifique en annexe.

Le quatrième chapitre traitera des caractérisations morphologiques et structurales des systèmes corrodés dans une solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox, contenant des carbonates et des silicates.

Sur ces mêmes systèmes, le cinquième chapitre traitera des propriétés de transport d'espèces de la solution vers le métal et le sixième chapitre sur les propriétés de transfert électronique du métal vers les CPC.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus sera discuté dans le dernier chapitre. Celui-ci sera axé sur trois thèmes : les propriétés chimiques des CPC, la localisation de la réaction cathodique dans le système et enfin une proposition de mécanisme de corrosion dans l'eau porale du Cox aux temps courts.

- 
- [1] BARPI, Base de données ARIA - Etat au 16 / 12 / 2013 Erosion/corrosion, 2013.
  - [2] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) formation in the oil and gas industry, *Corros. Sci.* 142 (2018) 312–341.
  - [3] H. Matthiesen, L.R. Hilbert, D. Gregory, B. Sørensen, Corrosion of archaeological iron artefacts compared to modern iron at the waterlogged site Nydam, Denmark, *EUROCORR 2004 - Eur. Corros. Conf. Long Term Predict. Model. Corros.* (2004) 1–12.
  - [4] Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, résultats et perspectives, 2005.





# Chapitre 1 : Etat de l'art

Cet état de l'art a pour vocation de définir le concept de déchet radioactif et de présenter le concept français de stockage des déchets radioactifs ainsi que les recherches menées pour en étudier la composition et l'évolution du site géologique privilégié pour le stockage des déchets de Haute Activité (HA). Les études sur la corrosion du fer dans l'environnement de stockage des déchets HA seront résumées afin de faire ressortir les problématiques de la thèse. Un rapprochement avec des études dans des domaines d'applications différents tels que la corrosion du fer dans les pipelines sera effectué avant de poser les objectifs de la thèse.

# 1. Généralités

## 1.1. Les déchets radioactifs en France

Est considéré comme déchet radioactif toutes substances dont l'activité ou la concentration présentent un risque spécifique pour le vivant et nécessite un contrôle de radioprotection. Ainsi, les éléments radioactifs utilisés aux quotidiens (industrie nucléaire, hôpitaux, université, défense) sont définis comme des déchets radioactifs. La répartition des déchets radioactifs en fonction du domaine d'activité est présentée en Figure 1.

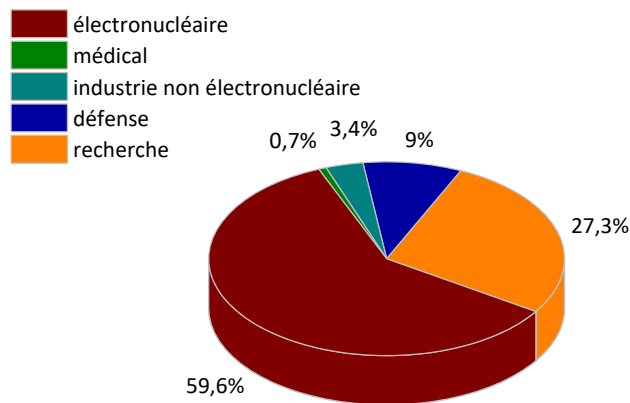


Figure 1- Répartition par secteur d'activité de la provenance des déchets radioactifs (chiffre de l'Andra fin 2018)

Les rayonnements émis par les déchets radioactifs peuvent être stoppés de différentes manières en fonction du type de rayonnement (Figure 2). Le vivant peut être protégé de la radioactivité via un conditionnement spécifique des radionucléides.

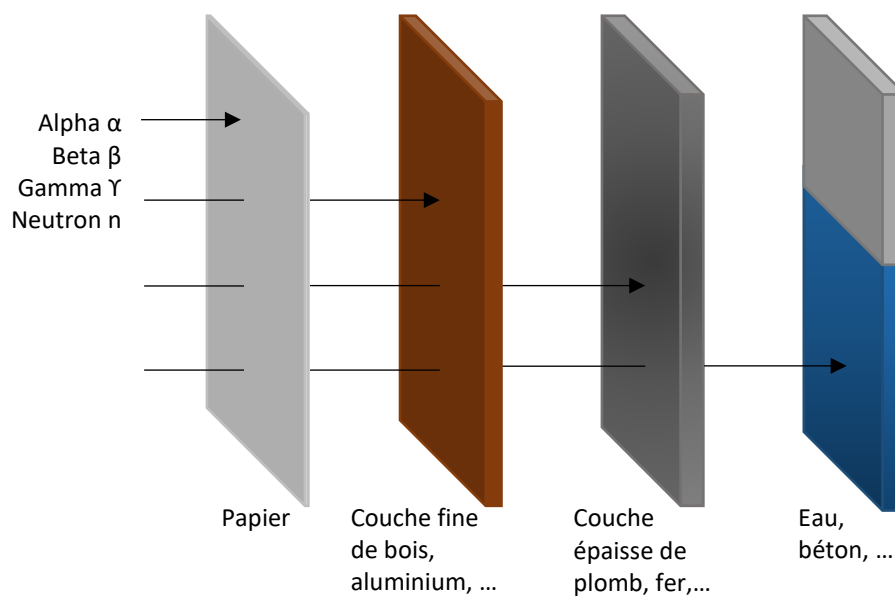


Figure 2- Schéma des interactions avec la matière permettant une absorption des rayonnements

## 1.2. Le stockage des déchets radioactifs en France

En France, les contrôles de radioprotection sur les déchets radioactifs sont effectués par l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Le mode de gestion de ces déchets se fait selon une classification comprenant 2 critères : la période radioactive<sup>1</sup> et leur activité<sup>2</sup>. Celui-ci est présenté en fonction de ces deux paramètres sur la Figure 3.

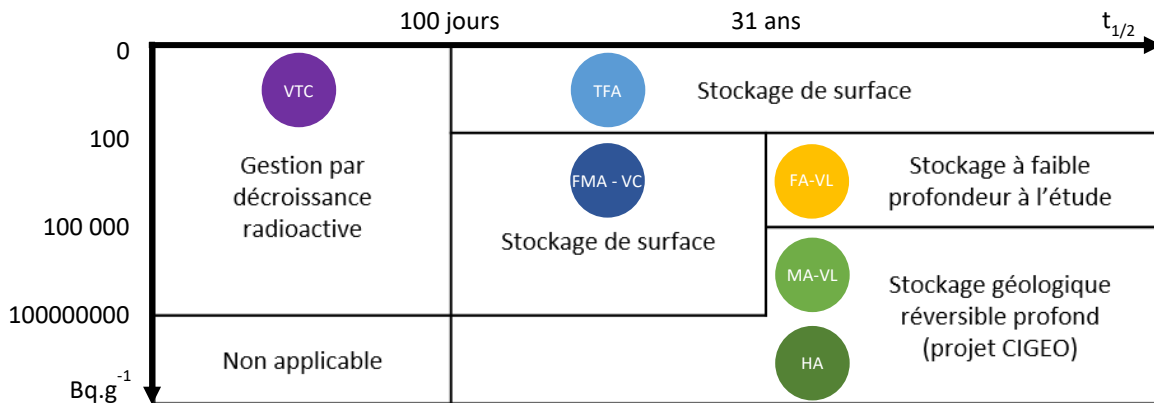


Figure 3- Classification des déchets radioactifs selon leur activité et leur période radioactive

## 2. Stockage des déchets de Haute Activité (HA)

### 2.1. Cas particulier des déchets HA

Les déchets de haute activité à vie longue représentent 0,2 % du volume des déchets radioactifs mais 94,9 % de la radioactivité totale des déchets. Fin 2018, le volume de déchets HA était estimé à 3 880 m<sup>3</sup> [1].

Le projet CIGEO (centre industriel de stockage géologique) vise à confiner ces déchets 500 mètres en profondeur, dans l'est du bassin parisien. Le choix du milieu de stockage s'est porté sur la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox) (Figure 4). Suite à de nombreuses études du sol basées sur des méthodologies des sciences géologiques et basées sur l'étude, entre autres, de profils sismiques et d'échantillonnages de terrain, l'Andra a reconstitué l'histoire géologique du site afin d'établir des modèles prédictifs de son évolution future [2]. Ainsi, le Callovo-Oxfordien, s'est révélé être une couche géologique très stable depuis sa formation il y a 150 millions d'années, c'est-à-dire ne subissant que peu de déformations et présentant une activité sismique faible. Sa stabilité sur le long terme en fait une localisation de choix pour le stockage longue durée de radionucléides.

<sup>1</sup> Période radioactive : temps nécessaire pour que la moitié des noyaux d'un isotope donné se désintègrent naturellement

<sup>2</sup> Activité radioactive : nombre de désintégration par seconde, exprimé en Becquerel (Bq)

Pour la mise en place du dispositif il est prévu de creuser des alvéoles au milieu de l'argilite. Celles-ci seraient consolidées par un chemisage en acier. A l'heure actuelle, il est également prévu d'injecter un coulis cimentaire entre le chemisage et l'argilite du Cox afin de produire un milieu tamponné en pH autour du chemisage. Dans le cadre de cette étude, le coulis cimentaire ne sera pas pris en compte. L'étude se porte sur le concept avant 2014.

Les radionucléides seraient enrobés dans une matrice en verre puis coulés dans un colis en acier inoxydable. Les colis de déchets radioactifs, constitués de cette matrice vitreuse et du conteneur en acier inoxydable seront ensuite introduit dans un conteneur en acier non allié. Cet ensemble, nommé colis de déchets, serait introduit dans l'alvéole chemisée (Figure 4).

La température initiale du colis sera de 90°C. Il est nécessaire que la température de ce colis soit inférieure à 50°C lorsque l'eau porale du Cox entrera en contact avec la matrice vitreuse, afin de conserver ses propriétés. C'est pour cela que les différents éléments en acier sont considérés comme des barrières métalliques dont l'objectif est de retarder le moment où l'eau entre en contact avec le verre.

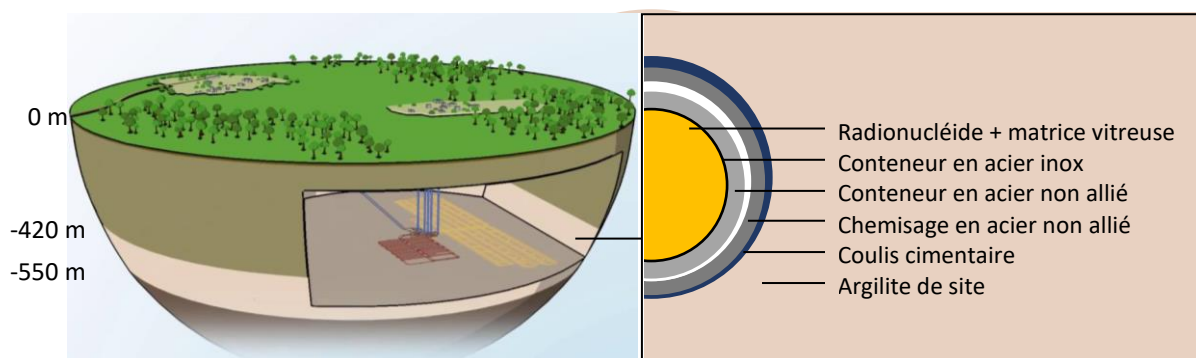


Figure 4- Schéma du site de stockage de CIGEO (gauche) et vue en coupe d'une alvéole contenant un déchet vitrifié (droite)

Pour assurer la durabilité dans le temps de ce système multi barrière, des recherches sont menées en vertu de la loi de 1991 imposants les objectifs primordiaux pour un site de stockage en profondeur (RFS III.2.f):

- Absence de risque sismique,
- Absence de circulation d'eau importante dans le stockage,
- Propriétés de confinement vis-à-vis des radionucléides, ...

Celles-ci font l'objet d'articles, de rapports et de dossiers technique pour montrer la progression des connaissances sur les matériaux destinés à participer au système de stockage [3,4].

## 2.2. Caractéristiques du milieu de stockage

En plus des études de stabilité du Callovo-Oxfordien, des études ont été menées dans le but de caractériser tous les paramètres environnementaux induits par cette formation géologique constituant le milieu de corrosion des éléments métalliques. Le Cox est une roche solide comportant une phase liquide.

Le Cox se situe entre 420 et 550 m en profondeur sous la surface terrestre et présente une épaisseur d'environ 130 m d'épaisseur (Figure 5). Comme toute strate géologique, sa composition provient de l'érosion des roches sédimentaires durant un temps défini puis à la transformation de ces sédiments en roches indurées par des processus diagénétiques physiques, chimiques et biologiques [5]. Les minéraux constitutifs du Cox peuvent être regroupés en plusieurs groupes [5,6] :

- (i) Les argiles: illite, chlorite, kaolinite, smectite,
- (ii) Les tectosilicates : quartz, feldspaths,
- (iii) Les carbonates : calcite, dolomite, sidérite,
- (iv) Phases minoritaires (inférieur au pourcent) : pyrite, célestite, sulfates, phosphate.

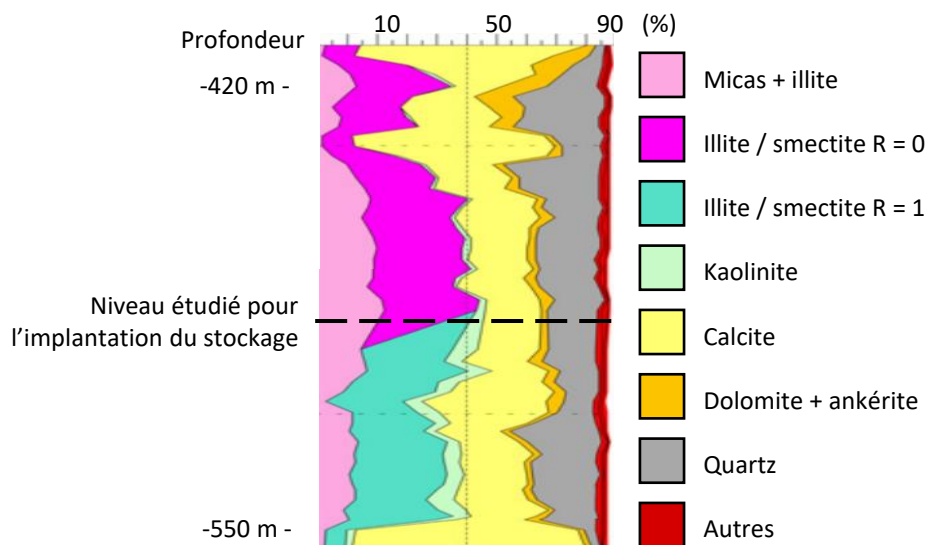


Figure 5- Organisation verticale du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du site de Meuse / Haute-Marne (schéma modifié [7])

Ces minéraux ne sont pas répartis de manière homogène sur toute l'épaisseur de la formation (Figure 5) [7]. Dans le niveau étudié pour l'implantation du stockage, situé à environ 480 m de profondeur, les argiles sont majoritaires avec une proportion de 56 %, puis viennent les carbonates avec 23 % et le quartz avec 15 % (en omettant les phases dites minoritaires). L'avantage de ce niveau réside dans la présence en grande quantité de smectites, notamment la montmorillonite [8]. En effet, ces minéraux argileux ont des propriétés gonflantes. Ils sont composés de cations interchangeables avec des molécules polaires telles que l'eau. Les cations positifs et les feuillets négatifs, séparés

physiquement par les molécules d'eau, forment une double couche électronique rendant les smectites semi-perméables [7]. La diffusion de l'eau porale présente au sein de toute la formation géologique est donc ralentie par les smectites.

L'argilite du Cox présente une porosité nanométrique à micrométrique distribuée uniformément. Cette porosité induit une contenance à hauteur de 8 % en eau dans le Cox [9]. Cette eau porale possède une chimie spécifique, induite par la minéralogie du Cox. L'eau interstitielle a été modélisée à partir des données de site [10,11] et caractérisée avec trois types de dispositif expérimentaux sur six profondeurs différentes [9]. Ces derniers résultats ont mis en avant une relative homogénéité des mesures, avec un pH de 7,2 +/- 0,2 ; une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bars et un potentiel redox de -200 mV/ESH [9,12]. Une comparaison des résultats des caractérisations *in situ* à 475 m de profondeur, au plus proche de l'implantation du site de stockage, avec les derniers résultats obtenus par modélisation est présentée en Figure 6.

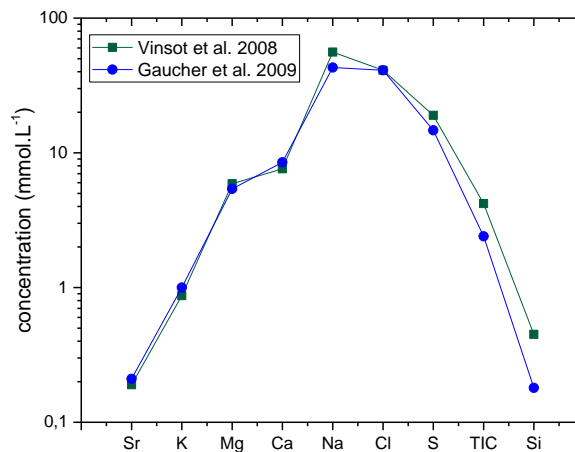


Figure 6- Comparaison de la composition mesurée à -475 m par Vinsot et al. 2008 [9] avec l'estimation réalisée à partir des paramètres géologiques par Gaucher et al. 2009 [11]

Ainsi, la formation du Cox est un milieu riche en minéraux silicatés et carbonatés qui se dissolvent dans l'eau porale à hauteur de quelques mmol par litre. En présence d'eau interstitielle et en l'absence d'oxygène de l'air, le Cox est un environnement anoxique saturé en eau, induisant un état réduit de la roche.

### 2.3. Evolution des conditions du stockage

Du fait de l'activité humaine pour concevoir le dispositif de stockage, il a été constaté dans le cadre des études menées dans le laboratoire sous-terrain de l'Andra situé sur le site de Bure que les conditions environnementales dans la formation argileuse sont modifiées ponctuellement. L'argilite du Cox est alors asséchée et remise en contact de l'air. Il en sera de même pour le site de stockage. Ainsi, une fois les colis stockés, plusieurs phases se succèderont avant que la formation argileuse ne retrouve son état initial anoxique (Figure 7).

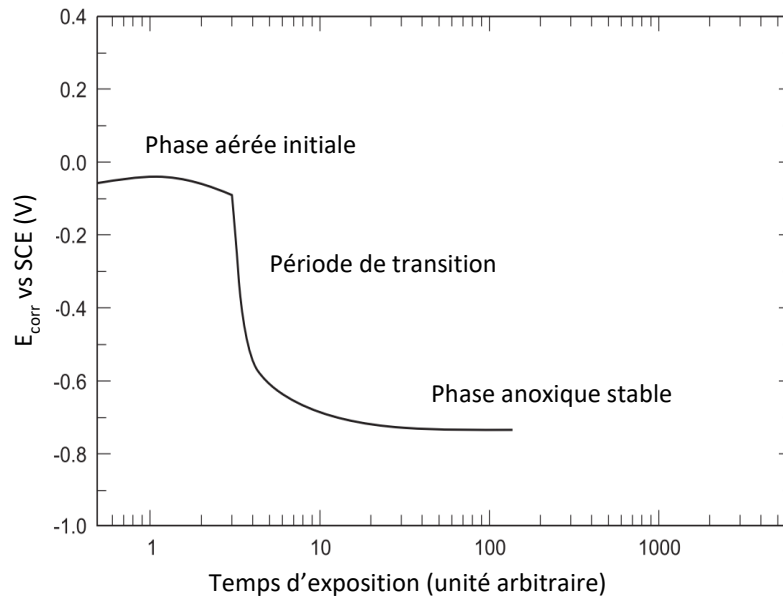


Figure 7- Evolution des conditions de stockage en fonction du temps [13]

Une première phase aérée initiale pendant laquelle les éléments métalliques subiront une corrosion en milieu aéré. Une période de transition pendant laquelle l'oxygène résiduel sera consommé par les micro-organismes et la corrosion du fer. Le système passera d'un environnement aéré à un environnement anoxique. L'eau va progressivement re-saturer l'argilite du Cox. Une fois la saturation complète en eau du Cox, le système attendra une phase anoxique stable pendant laquelle les parties métalliques subiront une corrosion en milieu anoxique saturé en eau [14]. Ce dernier stade est considéré comme celui dans lequel les colis évolueront le plus longtemps.

Dans l'étude qui suit, la phase oxydante (aérée) est considérée comme négligeable vis-à-vis du temps d'exposition des colis à la phase réductrice (anoxique). En effet, Saheb et al. [15] ont étudié des clous archéologiques corrodés en sol aéré pendant 100 ans au travers d'une expérience de remise en corrosion dans des conditions anoxiques en laboratoire pendant 4 à 6 mois. Les résultats ont mis en évidence l'absence d'influence des phases formées en milieu aéré sur les processus de corrosion du fer en milieu anoxique.

### 3. Durabilité des éléments en acier dans le cadre du stockage des déchets HA

Dans le cadre de ce travail de recherche, l'intérêt est porté sur les interactions entre le fer et son environnement.

La corrosion recouvre l'ensemble des processus électrochimiques intervenant lorsqu'un matériau métallique interagit avec son environnement. L'étude de la corrosion tente de ralentir le retour d'un matériau métallique vers son état thermodynamique le plus stable dans l'environnement



où il est utilisé. La thermodynamique est un des piliers de la corrosion car elle prévoit quel est cet état. Cependant, le retour à cet état n'est pas instantané car la cinétique électrochimique pilote les processus qui se déroulent à l'interface fer/environnement.

La revue bibliographique qui suit vise à dresser un état des connaissances actuelles sur ces interactions fer/Cox dans le cadre du stockage des déchets HA.

### 3.1. Les expériences établies pour l'étude des interactions fer / Cox

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, la méthodologie adoptée pour établir une prédiction fiable du comportement du fer sur le long terme repose sur quatre types d'études présentées en Figure 8. De par leur connectivité les unes avec les autres, chaque observation réalisée sur un type d'étude amène de nouvelles problématiques sur les autres familles permettant ainsi de faire avancer la compréhension globale des processus de corrosion.

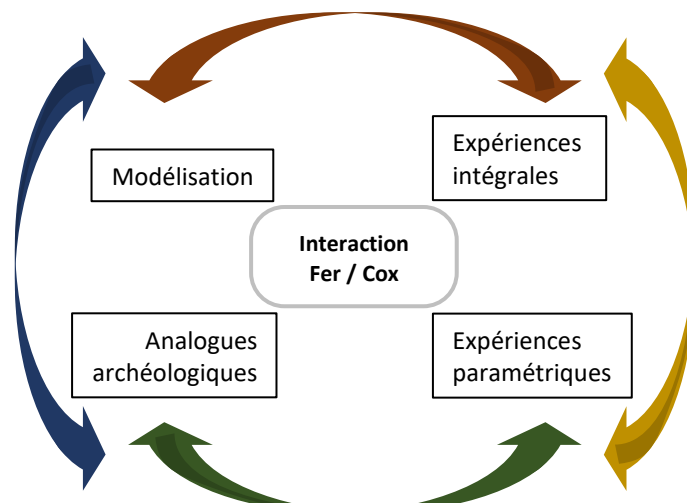


Figure 8- schéma du processus d'étude des interactions fer / Cox

#### 3.1.1. Les expériences intégrales

Conçues pour être les plus représentatives du milieu d'enfouissement des colis, les expériences intégrales sont mises en place pour comprendre les processus de corrosion lorsque les différents matériaux constitutifs du dispositif de stockage sont en présence les uns des autres. L'objectif de ces expériences est de reproduire les conditions d'enfouissement du colis dans l'argile du Cox afin d'en produire une description de l'interface corrodée qui se développe entre le fer et l'argile. La morphologie et la nature des CPC ainsi que l'évolution de la vitesse de corrosion avec le temps sont principalement étudiées.

Ces expériences comprennent les paramètres environnementaux du site (pression, température, chimie des solutions et des solides) et sont menées sur des durées suffisamment longues pour étudier plusieurs échéances de corrosion [14].

### 3.1.2. Les expériences paramétriques

Dans les expériences intégrales, la complexité de la formation argileuse du Cox peut rendre difficile l'identification du rôle de chacun des paramètres du système, que ce soit les éléments constitutifs de la roche, de l'eau porale ou des matériaux métalliques. Des expériences dites paramétriques sont mises en place afin de mieux interpréter les interactions fer / environnement. Dans les expériences paramétriques, le nombre de paramètres expérimentaux va être réduit afin de cibler un mécanisme de corrosion.

Ainsi, le Cox peut, par exemple, être remplacé par la bentonite MX80 ou la kaolinite KGa2 pour étudier les interactions fer / smectite [16] ou fer / kaolinite [17,18], respectivement. Dans certains cas, l'eau porale est réduite à une solution NaCl/CaCl<sub>2</sub>[19], voire à de l'eau distillée, afin de réduire le nombre d'ions en solution. Enfin, les éléments métalliques ou les éléments argileux solides peuvent être remplacé ou réduit en poudres pour augmenter les surfaces de contact et favoriser les réactions [20].

Le pH, la température, la pression partielle de CO<sub>2</sub> sont des paramètres environnementaux qui peuvent également être modifiés afin d'observer leur impact sur les mécanismes de corrosion. Ces paramètres ont été largement étudiés dans un autre domaine de la corrosion : la corrosion en milieu anoxique carbonatée qui sera également prise en compte dans ce chapitre.

### 3.1.3. Les analogues archéologiques

Le dialogue entre conservateurs, archéologues et corrosionnistes fut initié en 1975 lors d'un séminaire<sup>3</sup> regroupant les différents acteurs de l'étude des métaux [21]. Le lien entre analogues archéologiques et stockage des déchets radioactifs a vu le jour quelques années plus tard et est très bien documenté depuis le début des années 80 [22–25]. L'intérêt de ces objets historiques et archéologiques porte alors essentiellement sur l'identification des vitesses de corrosion des métaux en fonction de leur environnement d'altération pour identifier leur durabilité sur des durées s'étendant sur plusieurs centaines d'années [22]. Malheureusement, les vitesses de corrosion des objets métalliques sont souvent estimées à partir de mesures d'épaisseur effectuées à partir de descriptions et des photographies peu précises. De plus, l'environnement de corrosion des différents

---

<sup>3</sup> Rutherford John Gettens Memorial Seminar, Washington Conservation Guild, Freer Gallery of Art, Washington

objets archéologiques collectés dans ces études est très peu documenté. Dans ces conditions, l'extrapolation des données de différents environnements géochimiques est alors extrêmement difficile pour aboutir à une vitesse de corrosion du fer en milieu anoxique.

En France, l'utilisation d'analogues archéologiques pour la compréhension des phénomènes de corrosion des alliages ferreux sur le long terme est mise en avant en 2001 par l'Andra dans une monographie sur le sujet [26].

Un des sites archéologiques de prédilection pour l'étude du stockage des déchets radioactifs correspond au site sidérurgique de Glinet<sup>4</sup>. Le sol de ce site est anoxique carbonaté, saturé en eau et se rapproche donc du milieu d'enfouissement des colis. Les environnements de corrosion sont plus restreints, bien référencés [27]. Les caractérisations physico-chimiques des objets ferreux se basent sur l'utilisation de techniques d'analyse morphologique, élémentaire et structurale à l'échelle micrométrique (MEB-EDS, DRX,  $\mu$ -Raman, ...). Les vitesses de corrosion sont estimées à partir de mesures d'épaisseurs effectuées sur coupe transversale d'objets découpés en microscopies optiques ou électroniques.

A partir de caractérisations physico-électrochimiques, les mécanismes de corrosion du fer de clous archéologiques corrodés pendant 450 ans ont été identifiés par Saheb [28] puis Leon [29]. Les résultats permettent ainsi d'acquérir des données sur les CPC formées lors des processus de corrosion sur plusieurs siècles. En revanche, bien que documentés depuis les fouilles archéologiques [30], les conditions d'enfouissement restent un paramètre évolutif dont le suivi fait défaut sur la période donnée.

#### 3.1.4. La modélisation

La modélisation des interactions fer/environnement a plusieurs objectifs : elle permet soit d'atteindre une meilleure compréhension de l'évolution de l'eau porale, de l'argile, des produits de corrosion mais également d'établir des liens entre vitesse de corrosion et formation des produits de corrosion à des fins prédictives.

La structure de l'interface fer/environnement peut évoluer sur des périodes de plusieurs centaines d'années. Ce n'est pas toujours une simple frontière et elle peut être extrêmement complexe avec l'existence de néoformations ferrifères de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. La modélisation permet alors de mieux comprendre des résultats expérimentaux parfois complexes.

---

<sup>4</sup> Moulin de Glinet (Compainville, Seine-Maritime) : site sidérurgique du XV<sup>ème</sup> siècle le long de la Béthune [27].

La modélisation peut associer des modèles ou des codes thermodynamique, cinétique électrochimique ou métallurgique pour valider les observations expérimentales et/ou prédire l'évolution des processus de corrosion. Cette association correspond à un chaînage, c'est-à-dire que les codes sont exécutés l'un après l'autre). Dans tous les cas, les modélisateurs ont besoin de connaître la structure de l'interface fer/environnement à l'échelle de leur modélisation afin de concevoir et paramétrer leurs modèles. D'où la nécessité d'analyses multi-échelles pour pouvoir répondre aux questions des thermodynamiciens, des métallurgistes et des électrochimistes.

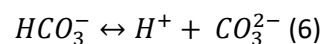
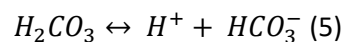
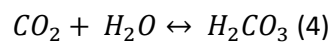
### 3.2. Résumé des observations sur les systèmes fer/environnement

#### 3.2.1. Réactions électrochimiques en milieu anoxique carbonaté

La corrosion du fer en milieu anoxique implique 2 réactions principales :

- La réaction anodique  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  (1) correspondant à l'oxydation du fer,
- et la réaction cathodique  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (2) correspondant à la réduction des protons en hydrogène.

Les protons proviennent de l'autoprotolyse de l'eau  $H_2O \rightarrow H^+ + HO^-$  (3) et/ou des équilibres des espèces carbonates :



Les ions ferreux ainsi produits lors de l'oxydation du fer vont interagir avec les ions présents en solution dans le milieu de corrosion (Figure 6) pour former des produits de corrosion.

#### 3.2.2. Nature et propriétés des phases formées

Selon les paramètres géochimiques du milieu, i.e. environnement anoxique carbonaté et silicaté, la modélisation et les expériences ont mis en évidence la formation de phases stables riches en fer : les carbonates de fer, les sulfures de fer, les silicates de fer et les oxydes de fer [31,32]. Dans la suite de cette partie, les phases principales identifiées dans les expériences intégrales, paramétriques et dans les analogues archéologiques sont présentées. Un intérêt particulier est porté aux propriétés de conductivité des phases qui peuvent influencer la localisation des sites cathodiques dans les couches de produits de corrosion en présence de phases conductrices.

### 3.2.2.1. Les carbonates de fer

En milieu anoxique carbonaté réducteur, la sidérite et la chukanovite sont facilement identifiées autour des substrats métalliques. La sidérite  $Fe^{II}CO_3$  cristallise dans une structure rhomboédrique suivant la réaction  $Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeCO_3$  (7). Chaque atome de Fer est entouré de 6 atomes d'oxygène provenant de 6 groupements carbonates différents comme présenté en Figure 9 [33]. Les atomes de fer peuvent être substitués par des atomes de calcium formant de la sidérite calcifiée ou ankérite. La sidérite est considérée comme isolante avec une résistivité de l'ordre de  $10^3$ - $10^5 \Omega.cm$ .

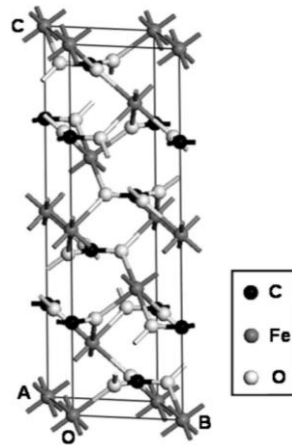


Figure 9- Structure cristallographique de la sidérite [33]

La chukanovite  $Fe^{II}_2CO_3(OH)_2$  cristallise dans une structure monoclinique suivant la réaction  $2Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Fe_2CO_3(OH)_2 + 2H^+$  (8). Le premier atome de fer est entouré de 4 atomes d'oxygène provenant de 6 groupements carbonates différents et 2 groupements hydroxyle. Inversement, le second atome de fer est entouré de 2 atomes d'oxygène provenant de 2 groupements carbonates différents et de 4 groupements hydroxyle. Les deux atomes de fer sont reliés entre eux par un groupement hydroxyle et un groupement carbonate [34]. Bien que sa structure évoque un composé isolant, les propriétés électroniques de la chukanovite sont encore à ce jour inconnu.

### 3.2.2.2. Les sulfures de fer

En milieu réducteur, la présence de sulfure de fer a également été mise en évidence dans les couches de produits de corrosion [35–37]. Les phases les plus communément identifiées dans les produits de corrosion sont la mackinawite, la greigite et la pyrite. Elles se forment par réactions successives entre les sulfures en solution et les ions  $Fe^{II}$ , selon le potentiel local du milieu. La mackinawite  $Fe^{II}S$  cristallise dans une structure tétragonale. Les atomes de fer sont coordonnés à 4 atomes de soufre. Du fait de la distance FeFe quasi métallique (2,60 Å contre 2,48 Å pour le métal), la mackinawite est considérée comme conductrice avec des électrons 3d fortement délocalisés [38]. La

greigite  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$  cristallise dans une structure cubique similaire à la magnétite avec une bande d'énergie interdite à 0.8 eV [39]. Enfin, la pyrite  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$  cristallise dans une structure cubique de type NaCl et est un semi-conducteur de type n avec une bande d'énergie interdite de 1 eV [38].

### 3.2.2.3. Les silicates de fer

En présence de phyllosilicates (montmorillonite) ou d'ions silicatés ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) dans l'environnement de corrosion, des silicates de fer peuvent précipiter dans le système de corrosion. Les silicates de fer sont des argiles formées de feuillets. Chaque feuillet comporte un empilement de couche tétraédrique T et octaédrique O (dioctaédrique ou trioctaédrique) (Figure 10).

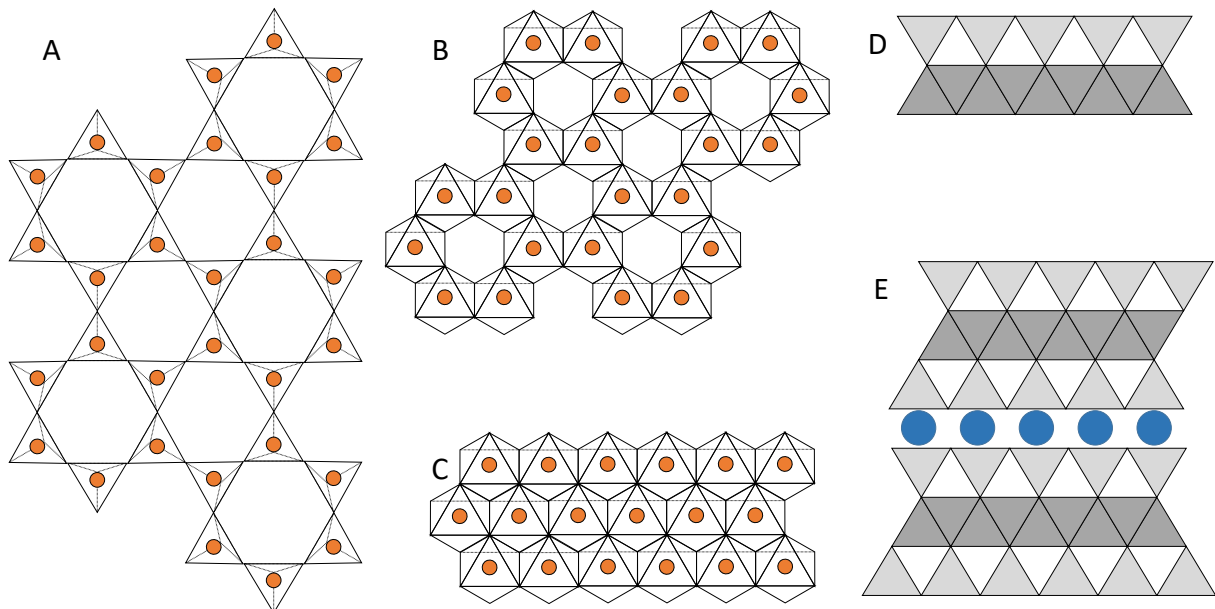


Figure 10- Agencement tétraédrique (A), dioctaédrique (B), trioctaédrique (C) des feuillets, et structure TO (D) et TOT hydraté (E) des phyllosilicates

Ces couches sont formées de polyèdres dont les sommets correspondent à des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles. La présence de cations à l'intérieur des polyèdres permet d'assurer la stabilité du feuillet. En général, les tétraèdres sont occupés par  $\text{Si}^{4+}$  et les octaèdres par  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Les silicates de fer se forment par réaction avec le Fer libéré dans l'environnement soit avec des silicates, soit par substitution avec des cations de nature différente mais de taille similaire dans les sites octaédriques de phyllosilicates.

Dans le cas des silicates contenant du fer, les deux agencements principaux des feuillets sont les TO et les TOT. Dans l'agencement TO (1:1), on retrouve notamment les serpentines (berthiérine, greenalite, conrodite et odinite). Dans l'agencement TOT (2:1), on retrouve les smectites (montmorillonite, saponite, nontronite, hectorite), les vermiculites et les micas.

Parmi les argiles composées de feuillets TOT, les smectites et les vermiculites sont des argiles gonflantes. Cette capacité de gonflement résulte de l'entrée de l'eau via l'incorporation de cations hydratés, permettant de compenser un léger déficit de charges permanents, et de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (Figure 10E). Le maintien des molécules d'eau dans cet espace interfoliaire se fait par des interactions électrostatiques qui diminuent la mobilité des molécules d'eau [40]. La résistivité des smectites se situe entre  $3 \cdot 10^2$  et  $7 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  [41]. A contrario, les micas et les chlorites ainsi que les argiles TO sont non gonflantes. Soit elles ne présentent pas de déficits de charge, soit elles ont un déficit de charge important qui peut parfaitement être compensé par un cation déshydraté, empêchant un gonflement de ce type d'argiles. Ces minéraux argileux ont une résistivité plus élevée entre  $2 \cdot 10^4$  et  $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  [42].

#### 3.2.2.4. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer principalement caractérisés sur les coupes transverses de fer corrodé sont la magnétite et la maghémite. La magnétite de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est de structure cubique avec 32  $\text{O}^{2-}$  pour 8  $\text{Fe}^{2+}$  en site Octaédrique, 8  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique et 8  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique. Les échanges électroniques sur les orbitales atomiques 3d entre le  $\text{Fe}^{II}$  ( $3d^6$ ) et le  $\text{Fe}^{III}$  ( $3d^5$ ) lui confèrent les propriétés de semi-conducteur de type n et p [43]. La bande d'énergie interdite (band gap) entre le niveau d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie de la bande de conduction de la magnétite est de 0,1 eV. La maghémite de formule  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , composée exclusivement de  $\text{Fe}^{III}$  est également de structure cubique. Contrairement à la magnétite, tous les sites octaédriques sont oxydés avec la formation/présence d'une lacune de fer pour 3  $\text{Fe}^{3+}$  afin de préserver l'électro-neutralité de la maille. Cela lui confère les propriétés d'un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 2,03 eV [43].

Plusieurs processus permettent d'aboutir à la formation de magnétite. Premièrement la réaction de Schikorr  $\text{Fe}^{II}(\text{OH})_2 + 2\text{Fe}^{III}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (9)[44]. Cette réaction a lieu en solution et les oxydes de fer sont considérés comme des néoformations au même titre que les carbonates, sulfure et silicate de fer. Un second processus correspond à la réaction électrochimique  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  (10) qui peut uniquement avoir lieu au contact du métal. Enfin, un dernier processus de formation de ces phases est une transformation en phase solide par un processus de diffusion de l'oxygène dans la maille métallique. Cette formation est mise en avant dans les modèles de corrosion PDM [45] ou DPCM [46] par exemple.

### 3.2.3. Morphologie et nature des CPC

#### 3.2.3.1. *Expériences intégrales CORRIDDA et Arcorr2008*

Les expériences CORRIDDA [47] et ARCORR [48] font partie des expériences intégrales et ont été conçues avec des paramètres environnementaux similaires. Les essais ont eu lieu en autoclave, à 90°C à la pression lithostatique du Cox à -445 m de profondeur. Le milieu de corrosion était un bloc de Cox contenant une eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox (modélisée par le BRGM [10,11]). La principale différence entre ces deux expériences repose sur le fait que l'expérience Arcorr2008 a été menée sur une ferrite pure (fer Armco) pendant 24 mois tandis que les expériences CORRIDDA ont été réalisées sur un acier ferrito-perlitique (acier A37). De plus, les expériences CORRIDDA ont été menées en parallèle durant 7, 15, 27, 40 et 76 mois, ce qui permet d'observer l'évolution du faciès de corrosion à plusieurs échéances de temps. Enfin l'essai Arcorr2008 a bénéficié d'un suivi électrochimique permettant de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion alors que l'endommagement a été estimé par des mesures gravimétriques dans le cas des essais CORRIDDA. Ces deux expériences présentent ainsi l'intérêt d'avoir été menées dans les mêmes conditions, ce qui permet une comparaison des faciès et des vitesses de corrosion en fonction de la microstructure du substrat métallique.

Les essais CORRIDDA ont permis de caractériser l'interface corrodée d'un acier ferrito-perlitique au contact de l'argilite du Cox sur différentes échéances de temps dans des conditions très proches de celle du stockage. Les schémas bilan des faciès de corrosion après 7, 15, 27 et 76 mois de corrosion sont présentés en Figure 11 et sont commentés dans les paragraphes suivants.

Martin et al. [49] et Schlegel et al. [50] ont caractérisé le faciès de corrosion des échantillons après 7 mois de corrosion. Les auteurs confirment la présence d'une couche de produits de corrosion généralisée d'environ 10 µm d'épaisseur non uniforme, avec des pénétrations locales en corrosion pouvant aller jusqu'à 30 µm. Les CPC sont formées d'une couche de sidérite contenant du calcium identifié en EDS et µ-Raman. Proche de l'interface M/CPC, de la magnétite a été identifiée en µ-DRX de manière hétérogène, ainsi qu'une phase riche en silicium de type phyllosilicate de fer selon l'analyse élémentaire EDS.

Après 15 mois de corrosion, Schlegel et al. [50] notent une évolution de la morphologie et de la nature des CPC. Les pénétrations locales en corrosion sont plus importantes avec des épaisseurs allant jusqu'à 50 µm. En plus des phases identifiées préalablement sur le faciès corrodé pendant 7 mois, les auteurs ont caractérisé par µ-DRX et µ-Raman la présence de chukanovite dans les zones contenant du silicium à proximité du métal, indiquant la coexistence des deux phases.



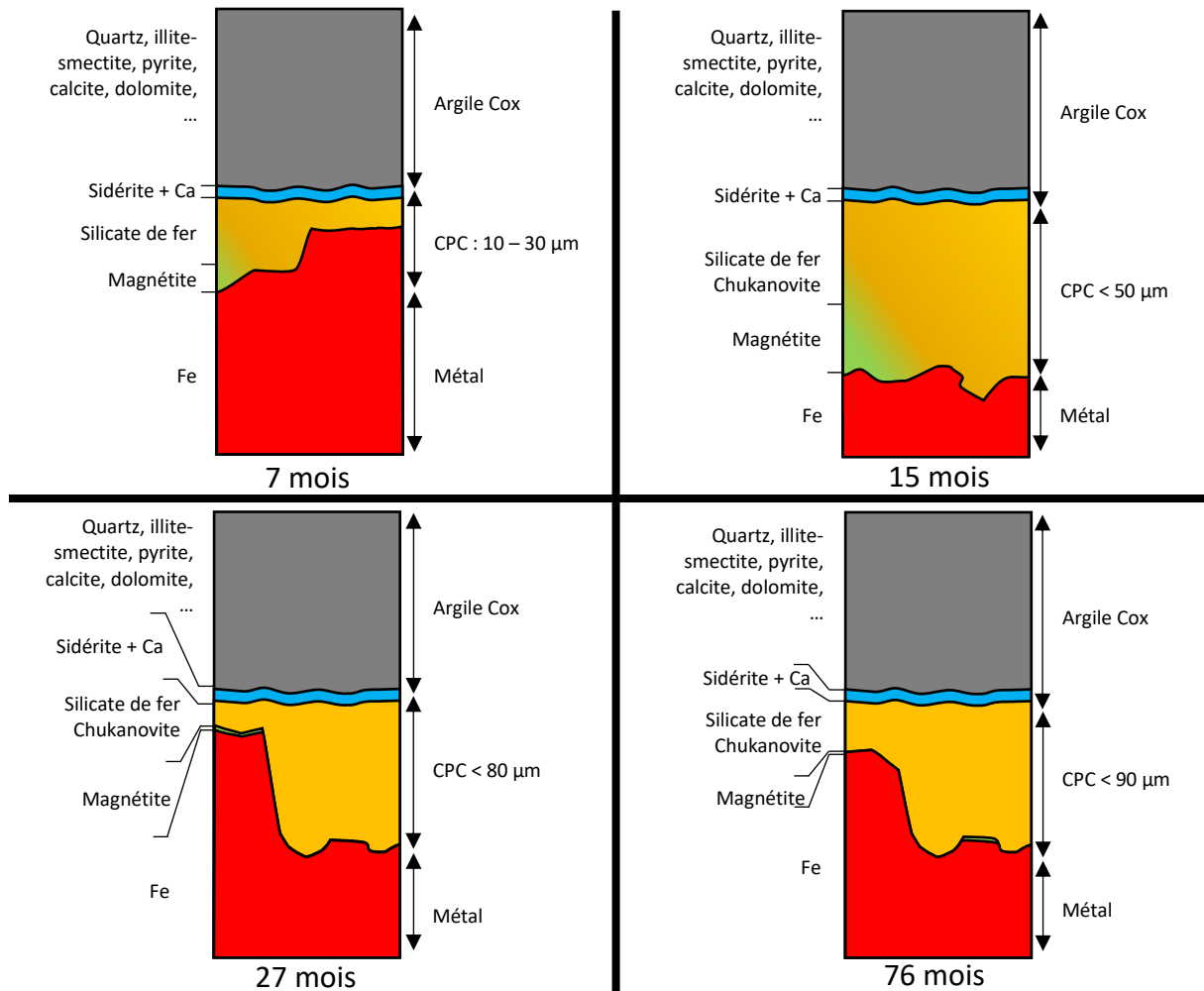


Figure 11- Evolution du faciès de corrosion avec le temps pour les expériences CORRIDDA (d'après [49–51])

Après 27 mois de corrosion, Schlegel et al. [51] confirment la distribution homogène de la corrosion autour des échantillons d'acier. Les auteurs identifient par MEB-EDS et  $\mu$ -Raman une interface peu corrodée et comportant une couche de sidérite contenant du calcium. En profondeur dans le métal, une couche de silicate de fer est présente ainsi qu'une couche discontinue de magnétite à l'interface M/CPC. Localement, des pénétrations locales en corrosion allant jusqu'à 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont comblées par des phases identifiées par EDS comme des silicates de fer. Comme après 15 mois de corrosion, la coexistence de chukanovite avec les phases contenant du silicium a été caractérisée par  $\mu$ -DRX et EDS. Cependant, les auteurs indiquent que cette phase semble beaucoup moins présente que sur les faciès précédents, suggérant que cette phase ne précipite plus, et qu'au contraire, elle a tendance à se dissoudre.

Enfin, après 76 mois de corrosion, Schlegel et al. [52] caractérisent la même nature et agencement des phases que sur les expériences de plus courtes durées. Les pénétrations locales en corrosion sont plus importantes en épaisseur, allant jusqu'à 90  $\mu\text{m}$  et sont toujours comblées par les

silicates de fer. Les silicates de fer ont été caractérisés par Schlegel et al. [53] comme un mélange de phyllosilicate TOT (nontronite, minesotaite) et TO (fayalite) en couplant analyse élémentaire EDS et analyse structurale par MET. Par ailleurs, la chukanovite est toujours caractérisée localement dans la couche contenant du silicium. En revanche, les auteurs notent une fragmentation de la couche de sidérite calcifiée en partie externe des CPC.

Selon les mêmes conditions environnementales que les essais CORRIDDA, l'essai Arcorr2008 a permis de caractériser l'interface corrodée d'un fer pur au contact de l'argilite du Cox. L'expérience a duré 24 mois. Brucker et al. [54] ont caractérisé une CPC moyenne d'environ 13  $\mu\text{m}$  n'excédant pas 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur au MEB. Leur caractérisation élémentaire (EDS) et structurale ( $\mu$ -Raman et  $\mu$ -DRX) ont permis d'identifier une couche de magnétite à l'interface M/CPC s'épaisseur moyenne 3  $\mu\text{m}$ , suivie d'une couche en silicate de fer et d'une couche de sidérite calcifiée. Un schéma récapitulatif est présenté en Figure 12.

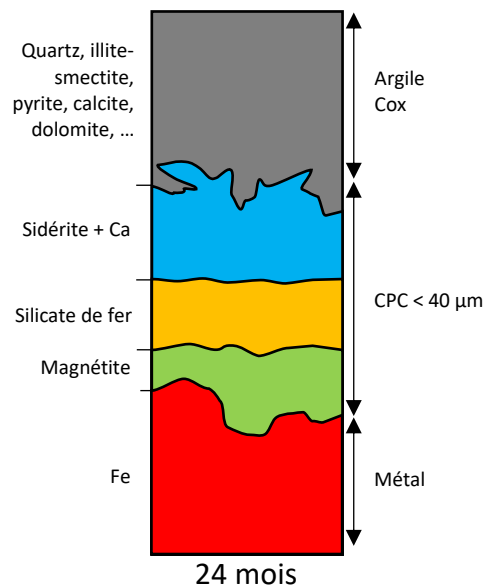


Figure 12- Faciès de corrosion de l'expérience Arcorr2008 (D'après [54])

La différence principale entre les faciès de corrosion des essais CORRIDDA avec l'essai Arcorr2008 semble résider dans la présence d'une couche de magnétite continue identifiée à l'interface M/CPC dans le cas de l'expérience Arcorr2008.

La comparaison des vitesses de corrosion pour les essais CORRIDDA et Arcorr2008 est présentée en Figure 13.

Les échantillons de ferrite (Arcorr2008) et d'acier ferrito-perlitique (CORRIDDA) ont des comportements en corrosion similaires pendant un peu plus d'un an. La vitesse de corrosion diminue avec le temps, passant d'environ 90  $\mu\text{m}/\text{an}$  le premier mois, à environ 4  $\mu\text{m}/\text{an}$  au bout d'un an [14,55].

Pour les essais CORRIDDA, au-delà d'un an et demi d'expérience, la vitesse de corrosion de l'acier semble se stabiliser autour de 1 à 2  $\mu\text{m}/\text{an}$  jusqu'à la fin de l'expérience après 4 ans de corrosion [14]. En revanche, dans l'essai Arcorr2008, la vitesse de corrosion continue de diminuer jusqu'à atteindre 0,3  $\mu\text{m}/\text{an}$  en fin d'expérience après 2 ans [55]. La présence de la couche d'oxyde de fer à l'interface M/CPC pourrait expliquer la plus faible vitesse de corrosion observée sur l'essai Arcorr2008 par rapport aux essais CORRIDDA. En effet, les modèles prédictifs de corrosion suggèrent qu'une couche d'oxyde à l'interface M/CPC peut réduire les vitesses de corrosion jusqu'à passiver les aciers [46]. A noter que les modèles prédictifs ont été établis à partir de fer pur sans prendre en compte la présence de cémentite.

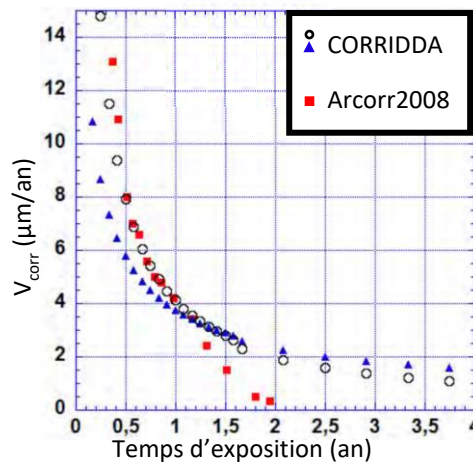


Figure 13- Estimation par extrapolation de données gravimétriques de la vitesse de corrosion dans l'expérience CORRIDDA et comparaison avec celle obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'expérience Arcorr2008 [14]

Crusset et al. [14] pointent également l'impact que pourrait avoir la microstructure des substrats métalliques sur ces différences de vitesse de corrosion. En effet, la perlite contenue dans l'acier des essais CORRIDDA pourrait entraîner un couplage galvanique entre la ferrite et la cémentite, toutes deux sont des conducteurs électriques. Comme décrit par Crolet et al. [56], la ferrite est oxydée pendant que la cémentite agit comme une cathode où la réduction de l'eau se produit ce qui tendrait à maintenir la corrosion du fer active. Ce processus pourrait empêcher la formation d'une couche d'oxyde stable à l'interface M/CPC.

### 3.2.3.2. Analogues archéologiques

Afin de caractériser l'évolution des CPC sur des échéances de temps plus longues par rapport aux expériences intégrales, des analogues archéologiques ont été étudiés. Ces échantillons correspondent à des clous corrodés pendant 450 ans dans un sol comportant des analogies avec les

conditions environnementales du stockage. L'étude de ces analogues archéologiques a fait l'objet d'une thèse [28] suivie de nombreux articles [29,57–61].

De manière générale, les principaux produits de corrosion identifiés sont des carbonates de fer sur une épaisseur moyenne de 120  $\mu\text{m}$ , comme présenté en Figure 14. Saheb et al. [28] ont identifié ces carbonates de fer comme de la sidérite et de la chukanovite contenant jusqu'à 5 %<sub>m</sub> de calcium. Une couche externe de magnétite, de quelques micromètres d'épaisseur, a été identifiée par spectroscopie-Raman. Selon les auteurs, elle correspond au niveau d'origine du fer avant que l'objet ne se corrode lors de l'enfouissement. Ce niveau de surface est appelé surface d'origine dans le domaine de la conservation puisqu'elle permet aux restaurateurs de retrouver la morphologie initiale de l'objet. Ainsi, dans le cas de ces objets enfouis en milieu carbonatés, cette couche de magnétite pourrait localiser la surface d'origine de l'objet. Par ailleurs, des îlots de magnétite allant jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été caractérisés au sein de la matrice carbonatée ainsi qu'à l'interface M/CPC. Leon et al. [29] ont également identifié à l'échelle nanométrique par STXM/XANES la présence d'une couche d'oxyde de fer mixte II/III allant d'une centaine de nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur.

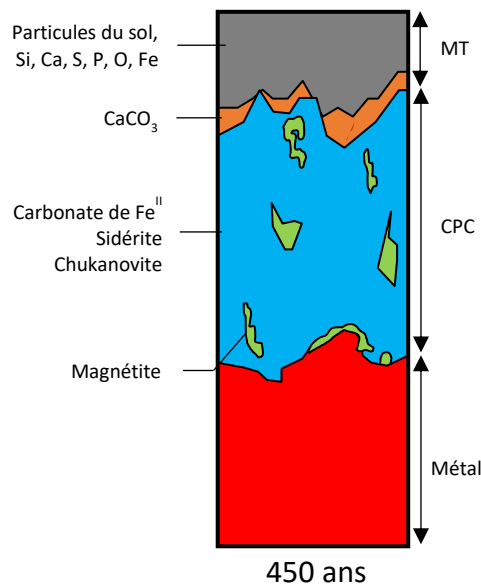


Figure 14- Schéma du faciès de corrosion des clous enfouis 450 ans sur le site de Glinet ( D'après [28])

Saheb et al. [28] a évalué la vitesse de corrosion des analogues archéologiques de Glinet à partir de trois méthodes. A partir de la mesure de l'épaisseur des CPC et d'une immersion en milieu deutéré, l'auteur a estimé la vitesse de corrosion entre 0,07 et 0,3  $\mu\text{m}/\text{an}$ . En revanche, à partir de mesure chronoampérométrique, la vitesse de corrosion estimée atteint 1  $\mu\text{m}/\text{an}$  [28]. La vitesse de corrosion des clous de Glinet est donc supposée être entre 0,07 et 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

### 3.2.4. Propriétés de transport d'espèces dans les CPC

La formation des couches de corrosion autour du substrat métallique implique un changement de comportement du transport de matière en solution entre le métal et son environnement. Cette partie résume les observations réalisées sur l'impact des différents produits de corrosion sur le transport d'espèces.

#### 3.2.4.1. *Couches carbonatées*

Les phases néoformées telles que la sidérite peuvent être considérées comme poreuses et peu adhérentes au métal [14]. Des études du transport de masse et de la perméabilité des CPC ont été menées sur des analogues archéologiques [29,30] (Figure 15). Des clous corrodés pendant 450 ans provenant du site de Glinet ont été immergés dans une solution deutérée pendant 3 mois à 6 mois. Les coupes transversales ont été par la suite cartographiées par microsonde nucléaire, PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et SIMS (secondary ion mass spectroscopy) pour localiser le deutérium. L'exemple de la détection PIXE est présenté en Figure 15. Grâce à ces deux techniques, les auteurs ont détecté du deutérium dans ces produits de corrosion carbonatés, mettant en évidence leur caractère perméable.

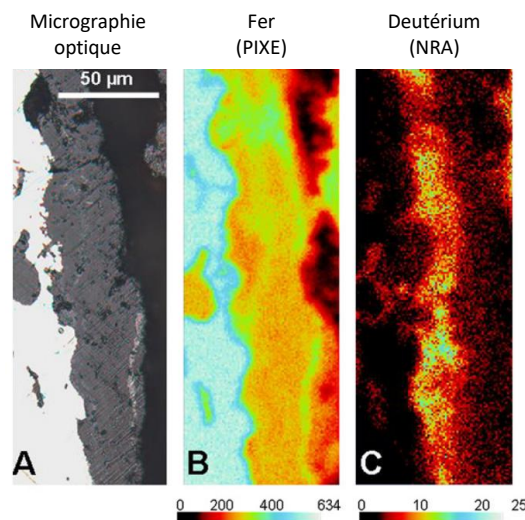


Figure 15- Micrographie optique de la zone analyse en NRA (A), cartographie du fer extraite de la méthode PIXE (B) et cartographie NRA du deutérium (C) obtenue sur un échantillon de Glinet après 25 semaines de ré-immersion en solution deutérée [30].

La formation de couches de produits de corrosion majoritairement composées de carbonates de fer autour du métal va modifier la chimie de la solution dans les CPC en réduisant le transport des espèces électrochimiquement actives entre la solution et le métal. En effet, De Motte et al. [62] ont étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à des analyses ex situ au MEB des surfaces et des interfaces corrodées, la corrosion du fer en milieu carbonaté à 80°C, pH 6,6,  $PCO_2=0,54$  bar pendant 10 jours. Les auteurs pointent une montée du potentiel en circuit ouvert lorsque la

réaction anodique décroît à cause d'une limitation du transfert de masse qu'ils attribuent à la couche de sidérite.

Cette observation est supportée par l'étude de Burkle et al. [63]. Les auteurs ont développé une cellule permettant de suivre en simultanée *in situ* la croissance de la couche de sidérite par Diffraction des rayons X (DRX) sous rayonnement synchrotron et la vitesse de corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Leurs expériences, menées à 80°C dans une solution de NaCl à 3,5 % m. avec un flux de CO<sub>2</sub> (P = 0,54 bar) sur un acier X65, ont été complétées par de l'imagerie ex situ au MEB pour caractériser le taux de recouvrement de la surface métallique par des cristaux de sidérite. Les résultats à pH 7 sont présentés en Figure 16.

Le suivi électrochimique met en évidence la décroissance de la vitesse de corrosion jusqu'à une valeur d'environ 0,2 µm/an à 240 min. En simultanément, le suivi DRX met en évidence la croissance et stabilisation de l'air sous le pic 104 caractéristique de la sidérite. Enfin, la couverture par les cristaux de sidérite de la surface métallique croît également avec le temps, jusqu'à atteindre une couverture d'environ 97,4%. L'évolution antagoniste des courbes vitesse de corrosion et croissance de la couche de sidérite montre ainsi que la diminution de la vitesse de corrosion est liée à la croissance de la couche de sidérite.

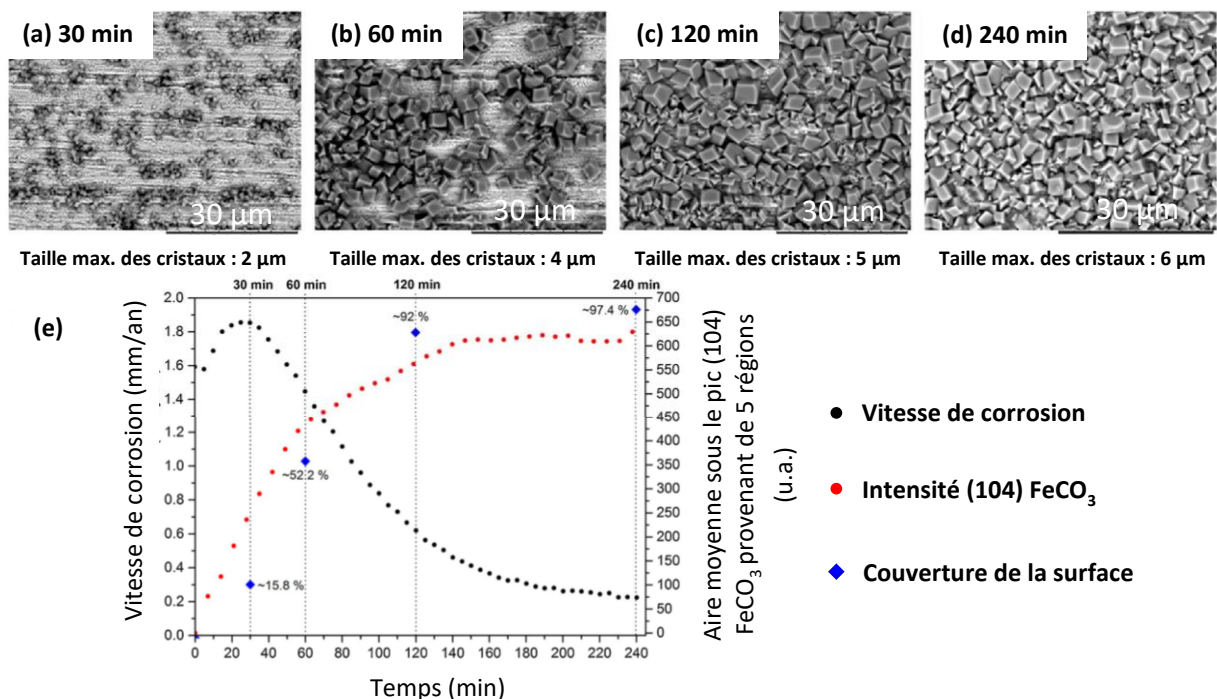


Figure 16- Corrosion d'un acier XL65 corrodé à 80°C dans une solution de NaCl à 3,5%<sub>m</sub> avec une P(CO<sub>2</sub>)=0,54 bar et pH 7. Images MEB de la croissance des cristaux de FeCO<sub>3</sub> (a-d), vitesse de corrosion et moyenne sous l'aire du pic DRX (104) de la sidérite (e) en fonction du temps [63]

Ces résultats montrent l'influence de la couche de sidérite dans la limitation du transport de masse et de la réduction des vitesses de corrosion.

Dans leur article de revue sur la formation de la sidérite comme produit de corrosion du fer en milieu pétrolier, Barker et al. [64] mettent en avant un paramètre clé dans la formation de la sidérite : le rapport de saturation noté RS. Il est calculé selon la formule suivante :

$$RS = \frac{a_{Fe^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (11),$$

où  $K_{sp}$  est le produit de solubilité et  $a$  les activités des ions  $Fe^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$ . Ce RS correspond à la force motrice de la précipitation de  $FeCO_3$ .

Selon le RS, la sidérite précipitée va avoir différentes propriétés et va pouvoir influencer de manière plus ou moins importante sur le transport de masse. La nucléation de la sidérite peut être initiée dès que le ratio de saturation est proche ou supérieur à 1. Toutefois, Kahyarian et al. [65] évoquent qu'en raison de la cinétique de précipitation relativement faible de  $FeCO_3$ , un RS supérieur à 10-100 est nécessaire pour former une couche qui va diminuer les processus de diffusion, et donc la vitesse de corrosion. Les paramètres environnementaux ayant une influence sur la concentration en ions  $CO_3^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$  ou sur le  $K_{sp}$  vont avoir une incidence sur les propriétés de la couche de sidérite. On retrouve notamment le pH, la température, la pression partielle de  $CO_2$  qui ont un effet synergique sur la précipitation de la sidérite ainsi que la chimie de la solution.

De manière générale, plus la température est élevée, plus la précipitation de la sidérite est favorisée. Il en est de même avec l'augmentation de la pression partielle de  $CO_2$ , qui est favorable à la précipitation de magnétite. Cependant, ce dernier paramètre ne peut être découplé du pH qui doit également être pris en compte dans les processus de précipitation. Ainsi, un pH autour de la neutralité va favoriser la précipitation de la sidérite tandis que l'acidification de la solution va diminuer sa cinétique de précipitation.

Nazari et al. [66] ont plus particulièrement étudié l'impact des variations du pH et de la température sur les caractéristiques morphologiques et structurales de la sidérite. Les auteurs ont mis en place des expériences de corrosion d'un acier X70 dans une solution à 3% NaCl, à pression atmosphérique de  $CO_2$  pendant 72h. Les expériences ont été menées à 55, 65, 75 et 85°C à pH 5.5, 6 et 6.5. Les résultats indiquent, pour les trois valeurs de pH, l'absence de précipitation de sidérite à la surface du métal à 55°C et une couverture partielle de cette surface par la sidérite à 65°C. En revanche, à 75 et 85°C, les auteurs observent la couverture intégrale de la surface métallique par de la sidérite à tous les pH. Pour ces deux températures, les pics de diffraction des rayons X caractéristiques de la sidérite s'affinent avec l'augmentation du pH, indiquant une distribution moyenne de taille de grains de la sidérite plus large. En conclusion de cette étude, un pH proche de la neutralité et un température

supérieure à 75°C semble être les meilleurs paramètres pour la précipitation d'une couche bien cristallisée de sidérite.

Ce type d'observation a également été relevé par Burckle et al. [63], Nesic et al. [67], Kermani et al. [68], Dugstad [69] et Pessu et al. [70] dans des conditions expérimentales similaires. Notamment, Buckle et al. [63] ont montré que pour un acier XL65 corrodé à 80°C dans une solution de NaCl à 3,5%<sub>m</sub> sous une pression de 0,54 bar de CO<sub>2</sub>, la vitesse de corrosion diminue plus rapidement à pH neutre qu'à pH acide (Figure 17).

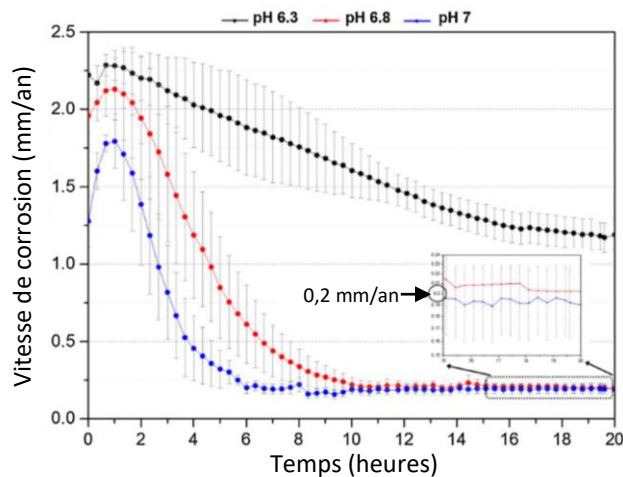


Figure 17- Influence du pH sur la vitesse de corrosion d'un acier XL65 à 80°C dans une solution de NaCl à 3,5%<sub>m</sub> avec une  $pCO_2=0,54$  bar [63]

Dugstad [69] note également les effets synergiques du pH et de la pression partielle de CO<sub>2</sub> sur la concentration en Fe<sup>2+</sup> nécessaire pour atteindre le ratio de saturation de la sidérite. La Figure 18A extraite de son article représentation des diagrammes de simulation de la quantité de Fe<sup>2+</sup> nécessaire pour atteindre le RS de la sidérite en fonction du pH pour des valeurs de pCO<sub>2</sub> définies. Le diagramme met ainsi en évidence que pour des pH inférieurs à 5, la concentration en ions Fe<sup>2+</sup> requise pour atteindre le RS<sub>FeCO<sub>3</sub></sub> est 10 à 100 fois supérieure, selon la pCO<sub>2</sub> du système, à la quantité nécessaire pour des pH supérieurs à 6. Pour un pH fixe supérieur à 5, plus la pCO<sub>2</sub> augmente, plus la quantité de Fe<sup>2+</sup> nécessaire est faible. En revanche, l'influence de la pCO<sub>2</sub> est inversée et plus faible pour un pH fixe inférieur à 5. La Figure 18B extraite également de leur article montre le diagramme de la concentration en Fe<sup>2+</sup> nécessaire pour atteindre le RS de la sidérite en fonction de la pCO<sub>2</sub> pour des valeurs de pH définies. Ce diagramme met ainsi en évidence que pour des valeurs de pH inférieures à 5, plus la pCO<sub>2</sub> augmente, plus la quantité de Fe<sup>2+</sup> nécessaire pour atteindre le RS de la sidérite sera élevée. En revanche, pour des pH supérieurs à 5, l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> entraîne une diminution de la concentration en ions Fe<sup>2+</sup> nécessaire à la précipitation de FeCO<sub>3</sub>. Notons qu'à pH 6, l'augmentation de la pCO<sub>2</sub> de 0,1 bar à 0,5 bar va diminuer d'un facteur 10 environ la



quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  nécessaire, mais au-delà de 0,5 bar, la  $\text{pCO}_2$  n'a pas d'incidence majeure sur la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$ .

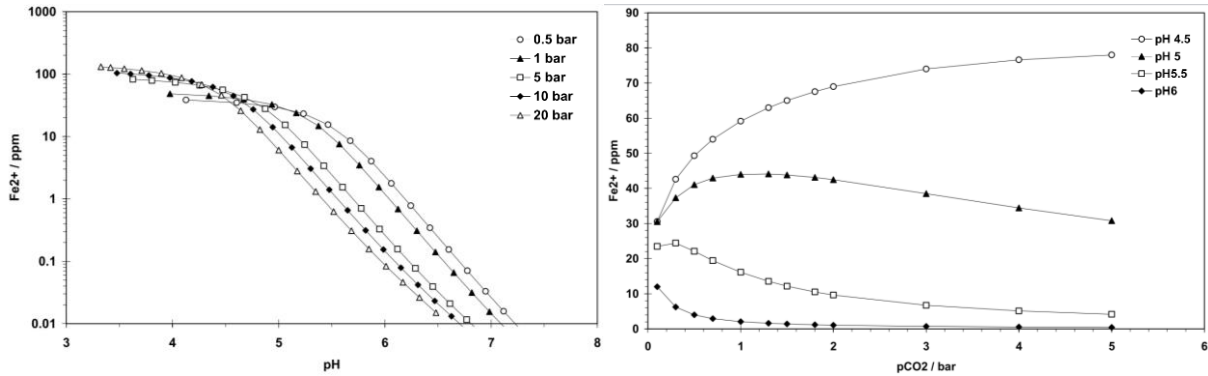


Figure 18- Diagrammes de simulation présentant les effets synergiques des paramètres pH et  $\text{pCO}_2$  sur l'influence de  $[\text{Fe}^{2+}]$  nécessaire pour atteindre le ratio de saturation de la sidérite [69]

D'un point de vue de la chimie de la solution, la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  semble également modifier les caractéristiques de la couche de sidérite. En effet, plusieurs études ont mis en évidence l'effet du calcium sur les propriétés de la matrice carbonatée en environnement carbonaté [71–73]. La présence de calcium en solution favorise la précipitation de sidérite enrichie en Ca, l'ion calcium remplaçant les ions ferreux dans la structure. En comparant les faciès de corrosion avec et sans calcium en solution, Tavares et al. [71] ont mis en évidence la caractéristique poreuse de la couche de carbonate mixte en comparaison d'une couche de carbonate de fer pure. Les auteurs notent que selon la concentration en calcium, un processus de dépassivation peut se produire. Esmaeely et al. [72], et Rizzo et al. [73] ont étudié l'impact du calcium sur la protection de la matrice carbonatée, expérimentant différentes concentrations en calcium dans le milieu de corrosion: 0, 10, 100, 1000 et 10 000 ppm. Leurs expériences ont été menées dans une solution à 1% de NaCl, à 80°C sous pression atmosphérique de  $\text{CO}_2$  (0,5 bar) sur un acier 1018 à pH 6.6 et sur un acier L80-1Cr à pH 6.5. Les résultats de Rizzo et al. [73] sont présentés à l'aide d'un graphique montrant l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps pour des concentrations en calcium définies (Figure 19). Ce graphique montre qu'entre 0 et 100 ppm d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution, la vitesse de corrosion diminue et atteint environ 0,2 mm/an. La couche de produits de corrosion a été caractérisée comme un carbonate de fer et/ou d'un carbonate mixte Fe/Ca. En revanche, au-delà de 1000 ppm de calcium en solution, les auteurs notent que  $\text{CaCO}_3$  précipite préférentiellement à tout autre type de carbonate. Cela se traduit sur le graphique par une diminution de la corrosion dans un premier temps, mais une augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps (Figure 19). Avec 1000 ppm de calcium en solution, passé 50 heures dans le milieu de corrosion, la vitesse de corrosion augmente à 0,4 mm/an à 60 heures. En présence

de 10 000 ppm de calcium en solution, passé 45 heures dans le milieu de corrosion, une augmentation brutale de la vitesse de corrosion a lieu, atteignant 1,5 mm/an. Ainsi, si la concentration de calcium en solution excède 1000 ppm, la couche de carbonate formée autour du métal n'aura pas un effet de réduction de la vitesse de corrosion sur le long terme.

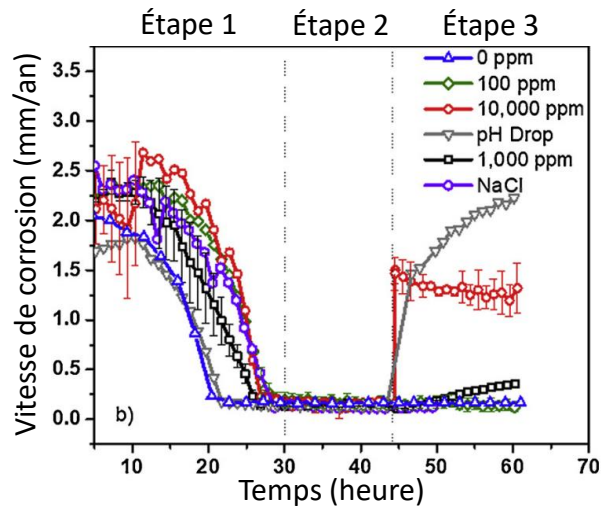


Figure 19- Influence de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  en solution sur la vitesse de corrosion d'un acier L80-1Cr à 80°C dans une solution de NaCl à 1%<sub>m</sub> avec une  $P(\text{CO}_2)=0,5$  bar [73]

Ainsi, la température, le pH, la pression partielle en  $\text{CO}_2$  et la chimie de l'eau vont avoir une influence sur la formation de la sidérite sur le métal, influençant le transport de masse dans cette couche et ainsi la vitesse de corrosion.

#### 3.2.4.2. Couches silicatées

Dans la partie précédente les paramètres influençant les cinétiques de corrosion en conditions carbonatées ont été examinés. Dans la suite de cette partie, la perméabilité des systèmes silicates sera examinée.

La présence de silicate de fer peut également modifier les interactions entre le métal et son environnement. Les argiles possèdent une conductivité hydraulique très faible ( $k < 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ ). La circulation d'un fluide au travers des argiles se fait très lentement. En fonction de leur agencement, (TO ou TOT) et de leur propriétés (gonflante ou non), cette conductivité hydraulique va être plus ou moins faible. Notamment, pour les argiles gonflantes de type smectite par exemple, les perméabilités à saturation sont encore plus faibles avec  $k < 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ . En effet, des forces de répulsion sont présentes dans les agrégats et les particules du fait de la présence d'une pression osmotique dans les espaces interfoliaires. Cette pression provient de l'adsorption des cations positifs à la surface des feuillets négatifs pouvant être considéré comme une double couche électronique dont le feuillet est la membrane semi-perméable [7].

### 3.2.4.3. Couches d'oxyde

Les néoformations vont réduire la vitesse de corrosion, à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  par an dans les premières heures de corrosion à quelques  $\mu\text{m}$  par an après plusieurs mois, en limitant la diffusion de l'eau entre l'environnement et le métal. Cependant, du fait de leurs propriétés peu adhérentes et/ou poreuses, les néoformations ne passivent pas les aciers. Ce phénomène de passivation des aciers est relié à la formation d'une couche d'oxyde autour du substrat métallique, composé de maghémite et/ou de magnétite [74]. Cette couche de passivation a été mise en évidence par des modèles de corrosion, et dans certains cas, dans le cadre de la caractérisation de faciès obtenues lors d'études expérimentales.

En ce qui concerne les modèles de corrosion prédictifs, deux modèles ont été particulièrement mis en avant : Point Defect Model (PDM) [45] ou Diffusion Poisson Coupled Model (DPCM) [46]. Ces modèles suggèrent que les oxydes dits passivant se forment par un processus solide à l'interface M/CPC. Ceci rendrait leur structure non poreuse et bloquerait ainsi le transport de masse entre le métal et l'environnement. Ces propriétés auraient donc un impact direct sur la vitesse de corrosion qui ne dépend plus que de la cinétique de croissance de cette couche. Bataillon et al. [75] ont étudié le système métal/oxyde/argile au travers du modèle DPCM, regroupant des équations de diffusion pour le transport des porteurs de charge dans la couche d'oxyde et l'équation de Poisson pour le potentiel électrique. Ce code numérique a permis de simuler l'évolution du système à différentes durées. Les résultats sont représentés sous forme d'un graphique représentant la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'interface M/CPC en fonction de la durée et du pH (Figure 20).

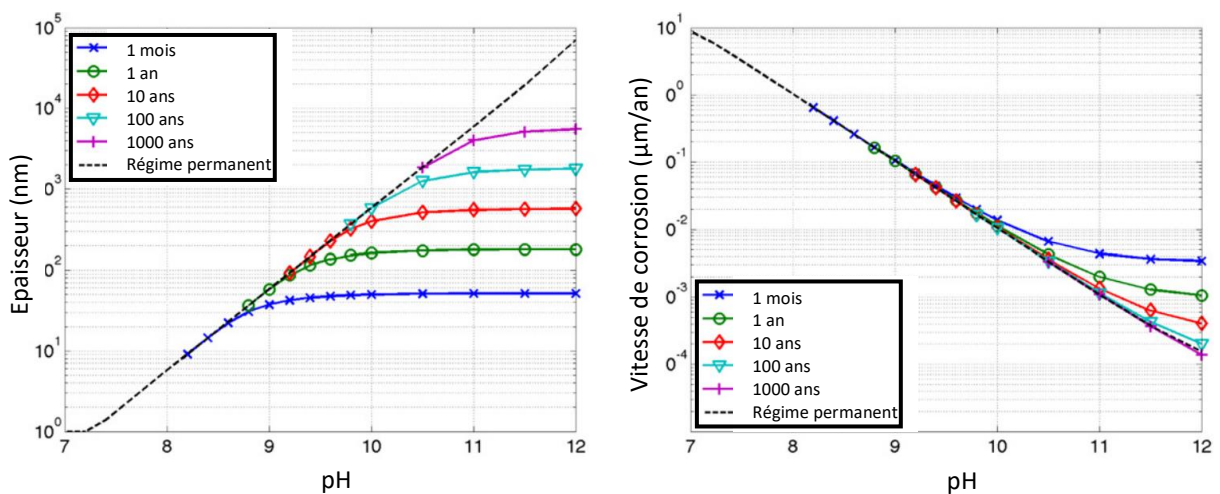


Figure 20- Epaisseur de la couche d'oxyde (gauche) et vitesse de corrosion (droite) en fonction du pH [75]

Pour des pH inférieurs à 9, l'état stationnaire est atteint en moins d'un mois et l'épaisseur stationnaire diminue avec le pH ; l'extrapolation de la courbe en pointillés qui représente l'épaisseur stationnaire permet d'évaluer le pH de dépassivation. Pour des pH supérieurs à 9, plus le temps augmente, plus la couche d'oxyde est épaisse. De plus, les auteurs ont également simulé l'influence du pH sur la vitesse de corrosion pour des valeurs de temps définies (Figure 20). Ainsi, la vitesse de corrosion diminue lorsque le pH augmente. Sur des temps courts (1 mois, 1 an), la vitesse de corrosion temps à se stabiliser. Au-delà de pH 11, la vitesse de corrosion continue à décroître pour des temps de corrosion supérieur à 10 ans. Les auteurs montrent ainsi que la formation de cette couche permettrait de réduire de plusieurs facteurs la vitesse de corrosion des aciers qui est estimé, sans cette couche, entre 1 et 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

La caractérisation structurale de cette couche a également fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de la compréhension des mécanismes de passivation du fer. La couche passive est généralement décrite comme une double couche d'oxyde [74].

Schroeder et al. [76] et Harrington et al. [77] ont par exemple caractérisé la formation de cette couche d'oxyde à travers des mesures de surface in situ en SERS. Leurs expériences ont été menées à température ambiante sur une électrode de fer pure en solution borate (pH = 8.4) désaérée par un flux de  $\text{N}_2$ . Leurs résultats ont permis d'identifier une couche interne de magnétite et une couche externe de maghémite ou d'hydroxyde de fer.

Dans les expériences menées dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, cette couche a été caractérisée par Léon et al. [29,78,79] sur divers systèmes comme étant un mélange de magnétite et de maghémite par  $\mu$ -spectroscopie Raman, STXM/XANES et MET avec des épaisseurs variables (Figure 21).

	Expériences paramétriques		Expériences intégrales			Analogue archéologiques
	BAT-X80	ARCORR 2008	CORRIDA	EST44834 / MCO	EST4521 / MCO	GLINET
<b>Paramètres</b>						
<b>Temps</b>	48 mois	24 mois	40 mois	25 mois	28 mois	450 ans
<b>Type de substrat</b>						
<b>Type d'environnement</b>	Ferrite 0,0002% m. C - Argilite MX 80 (3%) - Eau du Cox synth. - 90°C	Ferrite 0,0002% m. C - Argilite Cox - Eau du Cox synth. - 90°C	Acier 0,12% m. C - Argilite Cox - Eau du Cox synth. - 90°C	Acier 0,16% m. C - Formation du Cox - Eau du Cox synth. - 85°C	Acier 0,16% m. C - Formation du Cox - Eau du Cox - 85°C	Acier 0,05%-0,5% m. C - Argileux, sablonneux - Eau porale calco-carbonée
	<b>Magh. Magn.</b> 400 – 1000 nm	<b>Magnétite</b> 100 – 400 nm	<b>Magnétite</b> ≤ 100 nm	<b>Maghémite</b> ≤ 100 nm	<b>Maghémite</b> ≤ 50 nm	<b>Magh. Magn.</b> 100 nm – qqe $\mu\text{m}$

Figure 21- Récapitulatifs des paramètres des expériences et des caractérisations de la couche d'oxyde à l'interface M/CPC

Les propriétés de perméabilité à l'eau de cette couche d'oxyde ont seulement été caractérisées sur les analogues archéologiques. Léon et al [29] ont effectué une expérience de traçage en milieu deutérée afin de suivre la diffusion de l'eau dans les CPC. Pour cela, des clous archéologiques du site de Glinet ont été immergés pendant 3 mois dans une solution synthétique représentative de la solution porale du site contenant uniquement du  $D_2O$ . Par une caractérisation nanoSIMS sur coupe transversale, les auteurs ont identifié une différence de perméabilité entre la couche de corrosion carbonatée et la couche d'oxyde de fer présente à l'interface M/CPC (Figure 22). L'absence de deutérium dans la couche d'oxyde suggère qu'elle n'est pas poreuse ce qui corrobore la formation d'une couche d'oxyde passivante.

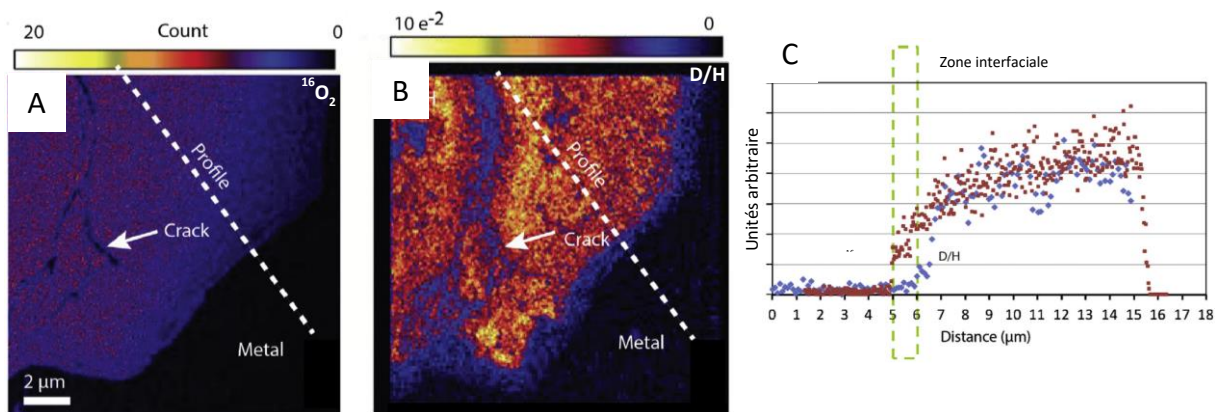


Figure 22- Cartographies nanoSIMS de  $^{16}O_2$  (A) permettant de localiser l'interface M/CPC et du ratio D/H (B) obtenues sur un clou archéologique et profils de  $^{16}O_2$  et D/H (C) extraits des cartographies [29].

Ainsi, le transport de l'eau diffère selon les couches de produits de corrosion formées.

### 3.2.5. Etude de la réaction cathodique

La réaction cathodique consomme les électrons produits par la réaction anodique d'oxydation du fer. Cette réaction a été étudiée par Saheb [28] sur des analogues archéologiques par des mesures électrochimiques en milieu anoxique saturé. La réaction cathodique peut être contrôlée par trois étapes : le transport de masse, transfert de charge et la cinétique du transfert de charge. Selon l'étape limitante de cette réaction cathodique, l'allure des courbes courant/potentiel diffère selon les graphiques schématiques représentés sur la Figure 23.

Par des mesures voltampérométriques consistant à appliquer un palier de potentiel et à mesurer le courant, Saheb [28] a mis en évidence, sur des clous archéologiques utilisés comme éprouvette, un comportement ohmique global du système de corrosion (courbe de type C provenant

d'une partie de son corpus archéologique). L'explication réside dans le découplage des réactions anodique et cathodique, soit car la réaction cathodique à l'interface M/CPC est négligeable, soit par ce qu'elle n'a pas lieu au niveau de cette interface. Une hypothèse a alors émergé pour expliquer l'absence de RC à l'interface : la diffusion de la solution au niveau de l'interface métallique est contrôlée par une couche nanométrique très peu poreuse. Ainsi, l'étape limitante de la réaction cathodique est liée au transfert des électrons vers les surfaces réactionnelles.

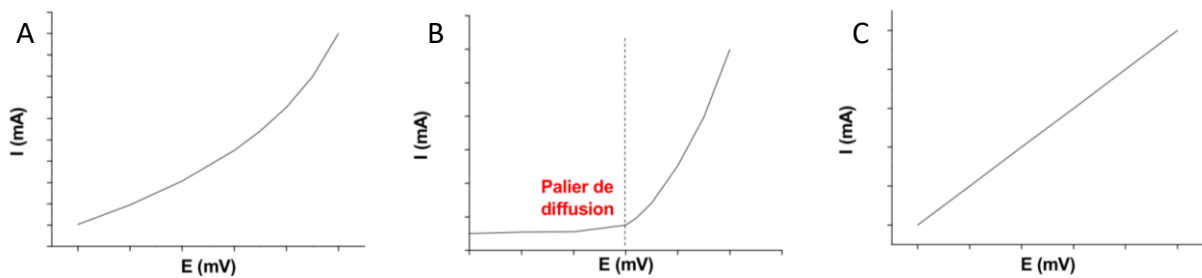


Figure 23- Allure des courbes courant-potentiel (en valeur absolue) selon l'étape limitante du processus cathodique, A= cinétique de transfert de charges, B= diffusion des espèces, C= transport d'électrons [28]

Afin de compléter ces observations, la localisation de la réaction cathodique a été étudiée sur des analogues archéologiques grâce à une expérience de traçage en milieu cuivreux [80]. Le protocole expérimental a consisté à ajouter des sels de cuivre II dans une solution d'immersion de l'analogue pendant 6 mois. Les cations  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits par les électrons produits par la réaction anodique suivant la réaction  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$  (12). Le cuivre a ensuite été cartographié dans les CPC puis son degré d'oxydation a été caractérisé en XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy). L'identification de  $\text{Cu}^0$  dans la CPC et au niveau de la couche externe nommée milieu transformé dans le cas des analogues archéologique, a mis en évidence le transport de  $\text{Cu}^{2+}$  et la migration d'électrons à travers la matrice isolante de carbonate [80] (Figure 24). Les sites cathodiques sont donc présents dans toute la CPC.

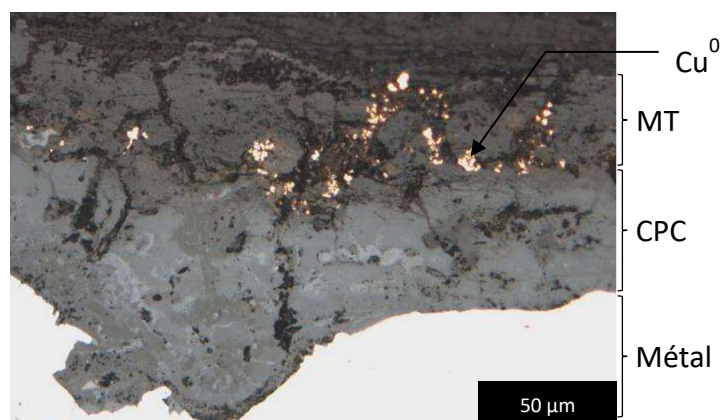


Figure 24- Micrographie optique d'une coupe transversale d'un clou de Glinet après traçage en milieu cuivreux [28,80]

Cette observation a été confirmée par des cartographies en courant des produits de corrosion par C-AFM [81]. Les mesures ont été réalisées en posant un contact électrique sur le substrat métallique et en déplaçant une pointe conductrice dans les CPC. Des déplacements électroniques ont été mis en évidence entre le substrat métallique et des phases de sulfure et d'oxyde de fer dans la matrice isolante de carbonate [81] (Figure 25). Par conséquent, la réaction cathodique peut avoir lieu séparément de la réaction anodique dans l'ensemble des couches de produits de corrosion grâce à la présence de phases conductrices connectés au métal dans le volume des CPC et pouvant être assimilés à des sites cathodiques.

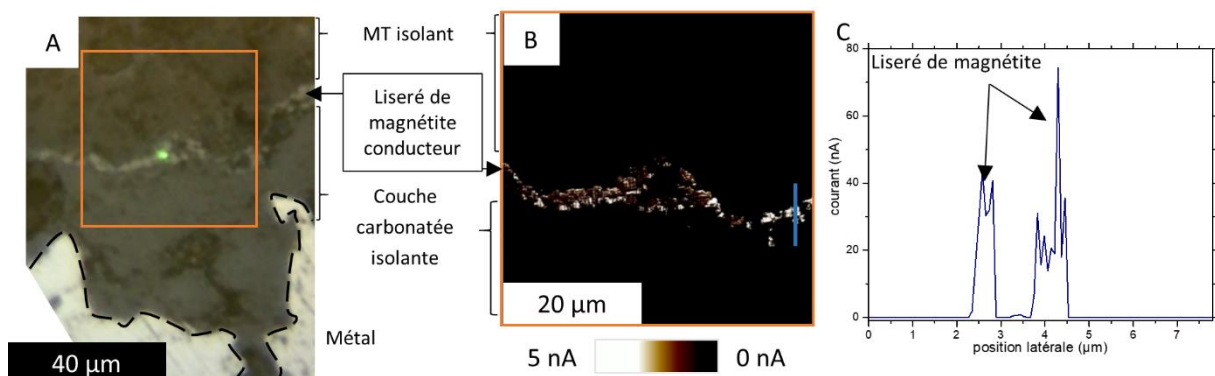


Figure 25- micrographie optique d'une coupe transversale d'un clou de Glinet (A), image du courant à 1V (B), profil en courant (C) [81]

#### 4. Synthèse et objectifs de la thèse

La corrosion du fer en milieu anoxique carbonaté et argileux implique la formation de produits de corrosion de type carbonate de fer, sulfure de fer, silicate de fer et oxyde de fer. De manière générale, ces produits de corrosion tendent à réduire le transport de masse entre le fer et son environnement, permettant une réduction de la vitesse de corrosion, jusqu'à passer l'acier en présence d'une couche d'oxyde imperméable autour du métal. Le transfert de charge a été identifié comme l'étape limitante dans la réaction cathodique. La localisation de phases conductrices dans une matrice isolante et électriquement connectée au métal implique l'existence de chemins de conduction au sein des produits de corrosion.

Les comparaisons entre les expériences Arcorr2008 et CORRIDDA réalisées dans des conditions similaires sur des substrats métalliques différents (ferritique et ferrito-perlitique respectivement) ont montré des faciès de corrosion relativement similaires. En revanche, la vitesse de corrosion est supérieure d'environ un ordre de grandeur dans l'expérience CORRIDDA. Cela a mis en lumière des interrogations concernant l'influence de phases conductrices, provenant de la microstructure des

aciers, sur les vitesses de corrosion. Bien que la cémentite soit reconnue comme site cathodique préférentiel, une étude approfondie des interactions électriques entre la cémentite présente dans les couches de corrosion et le métal permettrait une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion.

Par ailleurs, les études menées sur les analogues archéologiques ont permis de mettre en évidence les différences de perméabilité des produits de corrosion ainsi que le comportement électrochimique cathodique des couches de produits de corrosion. A l'heure actuelle, les analogues archéologiques sont les seuls échantillons « post mortem » qui ont été utilisés pour étudier ces propriétés des CPC. Les discussions menées sur les propriétés des couches de produits de corrosion du fer de ces échantillons ont fait ressortir le besoin de se rapprocher des conditions de stockage et de simplifier les systèmes.

Enfin, des questionnements ont été levés quant à l'influence des produits de corrosion carbonatés et silicatés dans les processus de corrosion, notamment dans la morphologie des couches de corrosion, leur impact sur la formation de la couche passive et sur la localisation de la réaction cathodique.

Ainsi, deux axes de recherche ont été suivis dans mon travail de thèse :

- La description fine du faciès de corrosion dans un système se rapprochant des conditions du stockage. Des échantillons de fer ont été mis en corrosion dans une solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox pendant 1 et 3 mois afin de caractériser les premières étapes de formation des CPC et leurs propriétés au début du processus de corrosion. Une expérience similaire sur 1 mois a été menée en environnement dépourvu de carbonate et enrichie en silicium afin d'identifier le rôle des espèces silicatées dans les processus de corrosion.
- L'étude des mécanismes de corrosion (localisation de la réaction cathodique, diffusion/précipitation d'espèces carbonatées). Le transport de l'eau et des espèces dans les couches de corrosion sera caractérisé à partir d'échantillons immergés en milieu marqué. Le transfert des électrons du métal vers les CPC sera étudiée à l'échelle globale et à l'échelle nanométrique.



## Références

- [1] Andra, Inventaire national des matières et des déchets radioactifs, (2020) 1–12. <http://www.andra.fr/>.
- [2] Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, résultats et perspectives, 2005.
- [3] Rapport d'activité 2019, 2019.
- [4] Etude d'impact du projet global Cigéo, 2020.
- [5] J.-C. Robinet, Minéralogie, porosité et diffusion des solutes dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse/Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique, Thèse Dr. (2008).
- [6] E. Gaucher, C. Robelin, J.M. Matray, G. Négrel, Y. Gros, J.F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabère, A. Bouchet, ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling, *Phys. Chem. Earth*. 29 (2004) 55–77.
- [7] ANDRA, Dossier 2005 Argile - Évolution Phénoménologique Du Stockage Géologique. <https://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/269.pdf>, (2005) 520.
- [8] O. Bildstein, L. Trotignon, M. Perronnet, M. Jullien, Modelling iron–clay interactions in deep geological disposal conditions, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*. 31 (2006) 618–625..
- [9] A. Vinsot, S. Mettler, S. Wechner, In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition, *Phys. Chem. Earth*. 33 (2008)..
- [10] É.C. Gaucher, P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J.-P. Girard, E. Jacquot, A. Lassin, G. Négrel, C. Tournassat, A. Vinsot, S. Altmann, Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale, *Comptes Rendus Geosci*. 338 (2006) 917–930..
- [11] E.C. Gaucher, C. Tournassat, F.J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 73 (2009) 6470–6487.
- [12] 2006-2009 4 ans de recherches scientifiques à l'Andra pour les projets de stockage, (2009).
- [13] F. King, Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay, 2008.

- [14] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires verre - fer - argiles, Rapp. Andra CGRPASCM 150029. (2015).
- [15] M. Saheb, J.-P. Gallien, M. Descostes, L. Raimbault, A. Perez, D. Neff, F. Marsal, D. Pellegrini, P. Dillmann, Influence of an aerated/anoxic transient phase on the long-term corrosion of iron, *Corros. Sci.* 86 (2014) 71–80..
- [16] D. Guillaume, Etude expérimentale du système fer - smectite en présence de solution à 80 ° C et 300 ° C To cite this version : HAL Id : tel-00007672 Thèse Docteur de l' Université Henri Poincaré , Nancy I en Sciences de l' Univers, (2004).
- [17] C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L.J. Michot, F. Villieras, N. Michau, Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C, *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 115–132..
- [18] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villiéras, Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions, *Am. Mineral.* 98 (2013) 163 LP – 180..
- [19] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, P. Refait, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2026–2034..
- [20] P. Le Pape, C. Rivard, M. Pelletier, I. Bihannic, R. Gley, S. Mathieu, L. Salsi, S. Migot, O. Barres, F. Villiéras, N. Michau, Action of a clay suspension on an Fe(0) surface under anoxic conditions: Characterization of neoformed minerals at the Fe(0)/solution and Fe(0)/atmosphere interfaces, *Appl. Geochemistry.* 61 (2015) 62–71..
- [21] Corrosion and metal artefacts: a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, *NBS Spec. Publ.* (1977).
- [22] A.B.J. Johnson, B. Francis, Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites, and native metals, (1980) 117..
- [23] N. Chapman, I. McKinley, J. Smellie, The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste, *J. Environ. Radioact.* 3 (1984) 246–248.
- [24] N. Chapman, I. McKinley, Radioactive waste: back to the future?, *New Sci.* (1990).

- [25] B. Miller, N. Chapman, Postcards from the past: archaeological and industrial analogs for deep repository materials, *Radwaste Mag.* (1995).
- [26] D. David, *Analogues archéologiques et corrosion*, 2001.
- [27] D. Arribet-Deroin, *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*, 2001.
- [28] M. Saheb, *Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique*, Université Paris-Est, 2010.
- [29] Y. Leon, M. Saheb, E. Drouet, D. Neff, E. Foy, E. Leroy, J.J. Dynes, P. Dillmann, Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes, *Corros. Sci.* 88 (2014) 23–35.
- [30] M. Saheb, P. Berger, L. Raimbault, D. Neff, P. Dillmann, Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing, *J. Nucl. Mater.* 423 (2012) 61–66.
- [31] G. Montes-H, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, N. Michau, Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 181–198.
- [32] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 32 (2007) 346–358.
- [33] V. Badaut, P. Zeller, B. Dorado, M.L. Schlegel, Influence of exchange correlation on the symmetry and properties of siderite according to density-functional theory, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010).
- [34] S. Lee, H. Xu, The crystal structure and Gibbs free energy of formation of chukanovite as an oxidation product of carbon steel in human liver, *Chem. Geol.* 488 (2018) 180–188.
- [35] C. Rémazeilles, M. Saheb, D. Neff, E. Guilminot, K. Tran, J.A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, H. Matthiesen, P. Dillmann, P. Refait, Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: Characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1425–1433.
- [36] C. Rémazeilles, D. Neff, J.A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, P. Refait, Role of previously formed corrosion product layers on sulfide-assisted corrosion of iron archaeological artefacts in soil, *Corros. Sci.* 129 (2017) 169–178.

- [37] S. Grousset, M. Bayle, A. Dauzères, D. Crusset, V. Deydier, Y. Linard, P. Dillmann, F. Mercier-Bion, D. Neff, Study of iron sulphides in long-term iron corrosion processes: Characterisations of archaeological artefacts, *Corros. Sci.* 112 (2016) 264–275..
- [38] S.J. Denholme, S. Demura, H. Okazaki, H. Hara, K. Deguchi, M. Fujioka, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, Evidence for non-metallic behaviour in tetragonal FeS (mackinawite), *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 50–56.
- [39] M. Wu, J.S. Tse, Y. Pan, Electronic structures of greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>): A hybrid functional study and prediction for a Verwey transition, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7.
- [40] T. Melkior, E.C. Gaucher, C. Brouard, S. Yahiaoui, D. Thoby, C. Clinard, E. Ferrage, D. Guyonnet, C. Tournassat, D. Coelho, Na<sup>+</sup> and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture, *J. Hydrol.* 370 (2009) 9–20.
- [41] N.A. Correa, A.J. Rae, F. Sepulveda, Distribution of clay minerals through a Conductive (MT) zone on the margins of a high-temperature geothermal reservoir, Wairakei Geothermal Field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand, *Trans. - Geotherm. Resour. Counc.* 37 (2013) 459–462.
- [42] W. Telford, L. Geldart, R. Sheriff, *Electrical Properties of Rocks and Minerals*, *Appl. Geophys.* (1990) 283–292.
- [43] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2003.
- [44] V.G. Schikorr, Über Eisen(II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen(II)-hydroxyd, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 35 (1931) 33–39.
- [45] D.D. Macdonald, M. Urquidimacdonald, Theory of Steady - State Passive Films Theory of Steady-State Passive Films, *J. Electrochem. Soc.* (1990) 2395–2402.
- [46] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4451–4467.
- [47] F. Martin, P. Vigier, *Expérience CORRIDDA: montage et démarrage des essais de corrosion en argilite de longue durée*, 2009.
- [48] D. Crusset, *FL VFA - Réunion technique sur le démantèlement de l'expérience Arcorr*, 2011.
- [49] F. Martin, M. Fenart, C. De Saclay, *Essais de corrosion de longue durée en argilite : prélèvements à 7 mois Rapport Intermédiaire CORRIDDA*, 2009.

- [50] M. SCHLEGEL, C. BLANC, Characterization of the Iron-Clay Corrosion Interface From Corrida Setups, (2010).
- [51] M. Schlegel, C. Blanc, Characterization of the iron-clay interface of Corrida samples reacted for 27 months, 2012.
- [52] M.L. Schlegel, J. Varlet, C. Blanc, corrosion at the interface of steel in contact with clay or in a model microcontainer: results from the final corridda samples (76 months of reaction), 2015.
- [53] M.L. Schlegel, M. Sennour, C. Carrière, F. Martin, M. Fenart, J. Varlet, C. Blanc, P. Dillmann, D. Neff, J.J. Dynes, Corrosion at the steel-clay interface at 90 C: nanoscale characterization of metal-replacing corrosion products, (2017).
- [54] F. Brucker, M.L. Schlegel, C. Blanc, Characterization of the (glass)-iron-clay interface reacted at 90°C for 24 months: Arcorr-2008 samples, 2012.
- [55] M.L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, M. Chorro, Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90°C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction, *Appl. Geochemistry*. 51 (2014) 1–14.
- [56] J.-L. Crolet, N. Thevenot, S. Nestic, Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers, *Corrosion*. 54 (1998) 194–203.
- [57] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts, *J. Nucl. Mater.* 379 (2008) 118–123.
- [58] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot-Gurlet, Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts, *Mater. Corros.* 60 (2009) 99–105.
- [59] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descostes, V. L'Hostis, D. Crusset, A. Millard, P. Dillmann, A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems, *J. Nucl. Mater.* 402 (2010) 196–205.
- [60] M. Saheb, M. Descostes, D. Neff, H. Matthiesen, A. Michelin, P. Dillmann, Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions, *Appl. Geochemistry*. 25 (2010) 1937–1948.

- [61] M. Saheb, D. NEff, P. Dillmann, M. Descostes, H. Matthiesen, Long term anoxic corrosion of iron, in: P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriens (Eds.), *Corros. Conserv. Cult. Herit. Met. Artefacts*, Woodhead Publishing, Oxford, 2013: pp. 260–284.
- [62] R. De Motte, E. Basilico, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Necib, V. Deydier, D. Crusset, S. Marcelin, A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO<sub>2</sub> corrosion of low alloy steel, *Corros. Sci.* 172 (2020) 108666.
- [63] D. Burkle, R. De Motte, W. Taleb, A. Kleppe, T. Comyn, S.M. Vargas, A. Neville, R. Barker, In situ SR-XRD study of FeCO<sub>3</sub> precipitation kinetics onto carbon steel in CO<sub>2</sub>-containing environments: The influence of brine pH, *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 127–144.
- [64] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) formation in the oil and gas industry, *Corros. Sci.* 142 (2018) 312–341.
- [65] A. Kahyarian, M. Achour, S. Netic, CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel, *Woodhead Publ. Ser. Energy.* (2017) 149–190.
- [66] M. Honarvar Nazari, S.R. Allahkaram, M.B. Kermani, The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel, *Mater. Des.* 31 (2010) 3559–3563.
- [67] S. Netic, K.L.J. Lee, V. Ruzic, A mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel, *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.* 2002-April (2002) 1–35.
- [68] M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium, *Corrosion.* 59 (2003) 659–683.
- [69] A. Dugstad, Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion, *Corrosion.* 61 (2006) 1–18.
- [70] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brines, *Corrosion.* 71 (2015) 1452–1466.
- [71] L.M. Tavares, E.M. da Costa, J.J. de O. Andrade, R. Hubler, B. Huet, Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO<sub>2</sub> high pressure environments, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 143–152.
- [72] S.N. Esmaeely, Y. Choi, D. Young, S. Nešić, Effect of Calcium on the CO<sub>2</sub> of an Iron Carbonate Layer in Formation and Protectiveness Corrosion, *Nace Int.* 53 (2014) 1–6.
- [73] R. Rizzo, S. Gupta, M. Rogowska, R. Ambat, Corrosion of carbon steel under CO<sub>2</sub> conditions:

- Effect of CaCO<sub>3</sub> precipitation on the stability of the FeCO<sub>3</sub> protective layer, *Corros. Sci.* 162 (2019).
- [74] A. Veluchamy, D. Sherwood, B. Emmanuel, I.S. Cole, Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity, *J. Electroanal. Chem.* 785 (2017) 196–215.
- [75] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, J. Fuhrmann, E. Hoarau, R. Touzani, Numerical methods for the simulation of a corrosion model with moving oxide layer, *J. Comput. Phys.* 231 (2012) 6213–6231.
- [76] V. Schroeder, Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study of the Galvanostatic Reduction of the Passive Film on Iron, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4061.
- [77] S.P. Harrington, F. Wang, T.M. Devine, The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4092–4102.
- [78] Y. Leon, Etude d'aciers corrodés en laboratoire en milieu argileux et anoxique, 2013.
- [79] Y. Leon, P. Dillmann, D. Neff, M.L. Schlegel, E. Foy, J.J. Dynes, Interfacial layers at a nanometric scale on iron corroded in carbonated anoxic environments, *RSC Adv.* 7 (2017) 20101–20115.
- [80] M. Saheb, D. Neff, C. Bataillon, E. Foy, P. Dillmann, Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2201–2207.
- [81] F. Mercier-Bion, J. Li, H. Lotz, L. Tortech, D. Neff, P. Dillmann, Electrical properties of iron corrosion layers formed in anoxic environments at the nanometer scale, *Corros. Sci.* 137 (2018) 98–110.

## **Chapitre 2 : Méthodologie**



Afin de répondre aux problématiques mises en avant dans l'état de l'art, des expériences de corrosion ont été mises en place. Une méthodologie de travail multi-échelle et basée sur plusieurs techniques a permis de révéler les propriétés chimiques, physiques et électrochimiques des couches de produits de corrosion (CPC). La méthodologie employée est présentée en Figure 1.

La première étape consiste à établir des expériences de corrosion afin de produire des systèmes simplifiés par rapport aux expériences de la littérature, tout en se rapprochant des conditions de stockage des déchets radioactif dans le Cox. Les expériences ont été mises en place sur 2 semaines, 1 mois et 3 mois.

Les propriétés chimiques des CPC ont été caractérisées des échelles micrométriques à nanométrique. A l'échelle micrométrique, les échantillons ont été étudiés en coupe transversale. La morphologie des CPC a été observée en microscopie optique (MO) et en microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses élémentaires ont été effectuées en complant la microscopie électronique à balayage à de l'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDX). Les analyses structurales ont été effectuées en spectroscopie Raman. A l'échelle nanométrique, les échantillons ont été étudiés en lame mince prélevée dans la profondeur de l'échantillon au FIB. La morphologie des CPC a été observée en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et leur structure en microscopie électronique en transmission (MET) couplé à de la diffraction aux électrons (SAED) et microscopie X à balayage en transmission sous rayonnement synchrotron (STXM/XANES).

Les propriétés de transport d'espèces dans les CPC ont été étudiées au travers d'expériences de ré-immersion des échantillons corrodés en milieu marqué suivies de caractérisations des espèces marquées par spectrométrie de masse des ions secondaires avec un analyseur à temps de vol (ToF-SIMS). Notamment, la perméabilité à l'eau des CPC a été identifiée en ré-immérant les échantillons corrodés dans une solution d'eau deutérée et en détectant la présence de  $^2\text{H}$  dans les CPC. Ce traçage a été réalisé pour les expériences de corrosion de 1 et 3 mois dans l'eau porale synthétique du Cox. De plus, la diffusion des ions carbonates a été identifiée en caractérisant les zones de précipitation des espèces carbonatées au travers d'une expérience de ré-immersion dans un milieu dans lequel les espèces carbonatées ont été marquées à 100% en  $^{13}\text{C}$ . Cette remise en corrosion a été réalisée pour l'expérience de corrosion de 2 semaines.

Enfin, les propriétés de transfert électronique dans les CPC ont été investiguées à l'échelle globale sur échantillon massif via un dispositif maison. A l'échelle nanométrique, les propriétés électroniques des CPC ont été caractérisées sur coupe transversale en microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM).

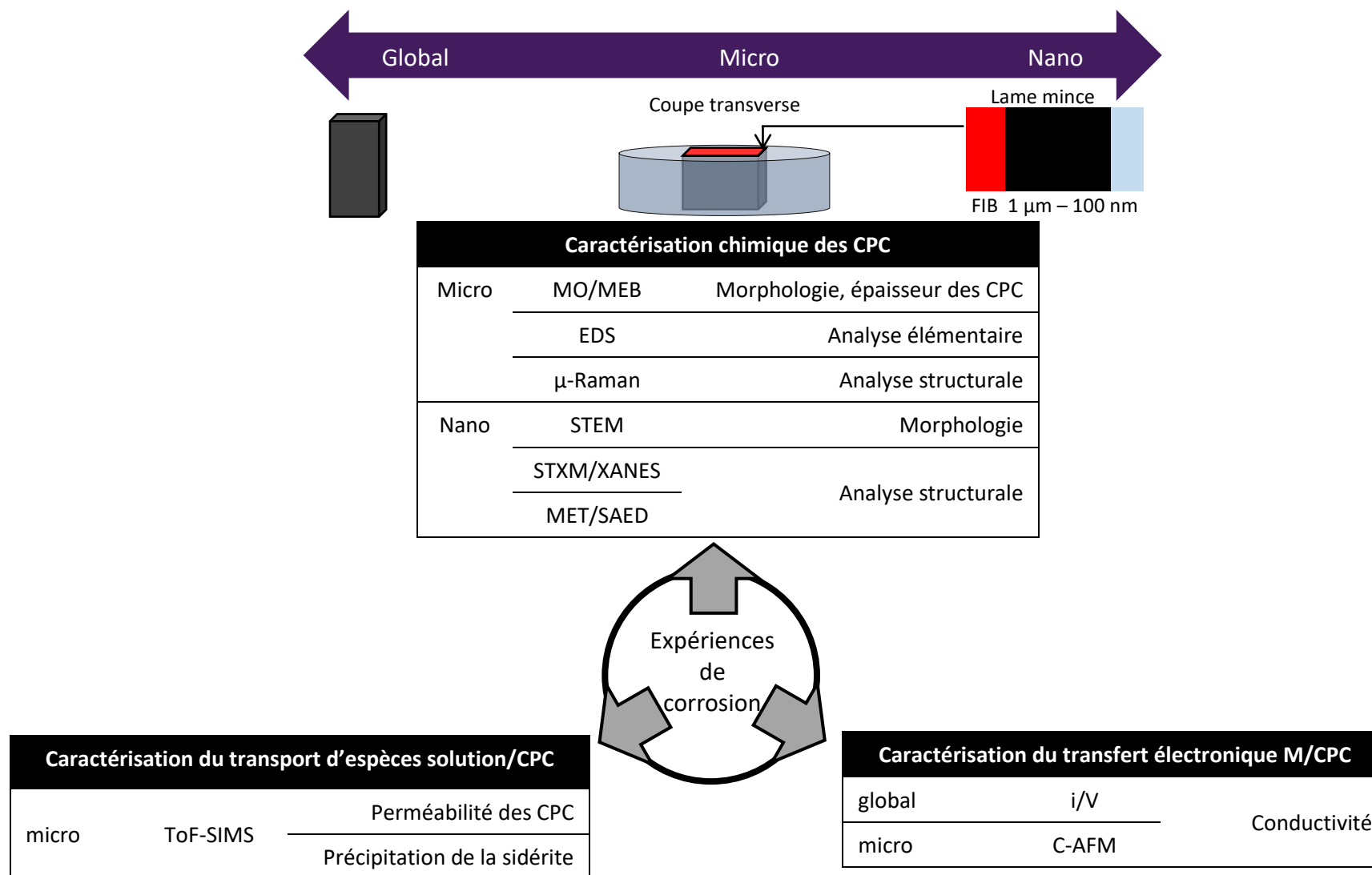


Figure 1- Schéma de la méthodologie de travail pour la caractérisation des propriétés des CPC des échantillons corrodés

## 1. Choix des substrats métalliques

Deux substrats métalliques ont été corrodés puis caractérisés. L'acier P285NH choisi pour cette étude comporte 30 % de perlite pour 70 % de ferrite  $\alpha$ -Fe. Son analyse métallographique est présentée en Figure 2A et sa composition dans le tableau 1. Il a une microstructure proche de l'acier privilégié pour le surconteneur dans le cadre du stockage [1]. Le fer Armco est une ferrite pure. Il comporte uniquement des grains de fer  $\alpha$ . Son analyse métallographique est présentée en Figure 2B et sa composition chimique dans le tableau 1. Dans ce travail de thèse, son avantage réside dans sa microstructure exempte de cémentite. Ainsi, le fer Armco n'est formé que d'un seul élément constitutif de P285NH ce qui simplifie le système étudié.

Ainsi, l'influence de la cémentite sur les processus de corrosion du fer sera étudiée au travers de la comparaison du comportement à la corrosion de ces deux aciers.

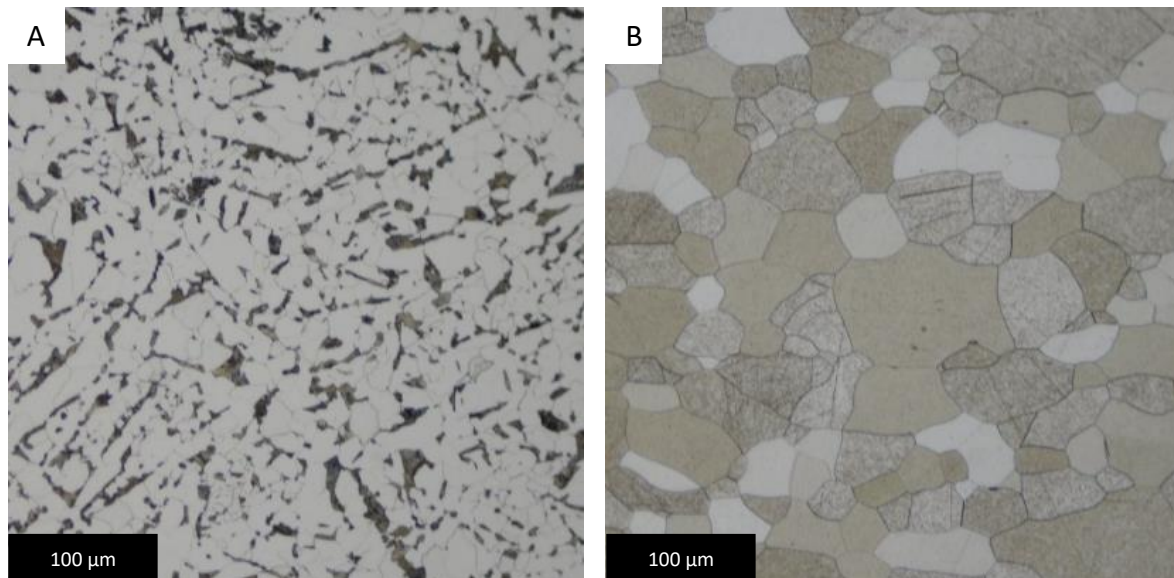


Figure 2- Micrographies optiques des aciers P285NH (A) et Armco (B) après attaque au Nital pour révéler leurs microstructures

Tableau 1- Composition chimique des aciers bas carbone utilisés dans cette thèse (% m.)

Éléments	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
P285NH	0,15	0,25	1,03	0,001	0,006	0,081	0,021	0,067	0,073	Base
ARMCO	0,002	0,009	0,33	0,019	0,005	-	-	-	0,03	Base

Les échantillons de travail correspondent à des coupons de métal de dimension 20 mm x 10 mm x 2 mm percés d'un trou pour fixer les échantillons. Les échantillons ont été polis (Grade 800, 1200, 2000, 4000) à l'air et sous éthanol au LAPA, avant d'être placés dans l'autoclave au LECA. Entre chaque taille de grain, les coupons ont été plongés dans un béccher d'éthanol et mis dans un bain à

ultrason 2 minutes afin d'éliminer les résidus de polissage. Les coupons ont été positionnés sur un carrousel puis mis sous vide le temps du trajet entre les deux laboratoires.

## 2. Protocoles expérimentaux

### 2.1 Expériences de corrosion

#### 2.1.1 Corrosion en milieu dépourvu de carbonate et enrichi en silicate (1 mois)

Afin d'identifier les processus de corrosion liés à la présence de silicium dans l'environnement, une expérience de corrosion a été mise en place dans un milieu dépourvu en carbonate. En l'absence d'espèces carbonatées, cette expérience ne comporte pas de tampon pH en solution. Le pH de la solution varie donc en fonction du pH de l'eau.

Le milieu de corrosion a été préparé de la manière suivante. Une solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox a été préparée selon la note technique 08-412-A [2]. Les espèces carbonatées n'ont pas été intégrées à la préparation de la solution. La composition de l'eau porale synthétique exempte d'espèces carbonatées est présentée dans le tableau 2. A cette solution a été ajouté 30 % m. de bentonite MX80 pour simuler un environnement argileux compact simplifié. La composition de la bentonite MX80 est présentée dans le tableau 3 [3].

Tableau 2- Composition chimique de l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox sans les espèces carbonatées [2]

Composé	Provenance	Concentration [mmol.L <sup>-1</sup> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Armesco	10
KCl	Merck	0,96
CaCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	10
MgCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	2,5
SrCl <sub>2</sub>	Alfa-Aesar	0,14
NaCl	Merck	14,7
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Sigma	0,84

Tableau 3- Composition minéralogique de la bentonite MX80 [3]

Minéraux	Na/Ca-Montmorillonite	Quartz	Albite	Biotite	Microdine	Calcite	Pyrite
Proportion à sec (% vol.)	84,35	7,03	3,49	2,78	1,07	0,97	0,31

Les coupons de fer ont été fixés à un carrousel en Téflon à l'aide d'un fil de cuivre gainé en Téflon puis insérés dans l'autoclave. Le milieu de corrosion a été intégré dans l'autoclave. L'autoclave a été

fermé à l'aide d'une clef dynamométrique à déclenchement pour l'étanchéité. Le système a été mis sous vide primaire pour éliminer l'oxygène de l'air (760 mmHg) et atteindre des conditions environnementales anoxiques.

L'autoclave a été chauffé à 120°C pendant 30 jours. Cette température élevée a été choisie afin d'augmenter la cinétique de réaction. A la fin de l'expérience, une fois la température descendue à 60°C, les échantillons ont été retirés de l'autoclave et séché en utilisant un flux d'air sec, puis stockés sous vide primaire.

### 2.1.2. Corrosion dans l'eau porale du Cox (2 semaines, 1 mois, 3 mois)

Afin d'étudier les processus de corrosion dans l'eau porale du Cox, trois expériences de corrosion ont été mises en place avec différentes échéances. Pour chaque échéance, trois séries de deux échantillons (P285NH et Armco) ont été mis en corrosion.

Le milieu de corrosion a été préparé de la manière suivante. Le sel  $\text{NaHCO}_3$  ( $m = 0,1977\text{g}$ ) a été inséré dans l'autoclave. Une solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox, préparée selon la note technique 08-412-A [2], a été versée dans l'autoclave. La composition de l'eau porale synthétique est présentée dans le tableau 4. La solution n'a pas été homogénéisée pour éviter que la réaction d'équilibre entre  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{CO}_2$  atmosphérique ne soit favorable à ce dernier.

Tableau 4- Composition chimiques de l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox avec les espèces carbonatées [2]

Composé	Provenance	Concentration [ $\text{mmol.L}^{-1}$ ]
$\text{NaHCO}_3$	Merck	2,62
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Armesco	10
KCl	Merck	0,96
$\text{CaCl}_2$	Sigma-Aldrich	10
$\text{MgCl}_2$	Sigma-Aldrich	2,5
$\text{SrCl}_2$	Alfa-Aesar	0,14
NaCl	Merck	14,7
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma	0,84

Les coupons de fer ont été fixés à un carrousel en Téflon à l'aide d'un fil de cuivre gainé en Téflon puis insérés dans l'autoclave contenant la solution. Une fois l'autoclave fermé à l'aide d'une clef dynamométrique à déclenchement pour l'étanchéité, il est mis sous vide primaire pour éliminer

l'oxygène de l'air (760 mmHg). Environ 3,3 bars de CO<sub>2</sub>. Le montage est présenté en Figure 3. Le système a été chauffé à 120°C, afin d'augmenter la cinétique de corrosion, pendant 2 semaines, 1 mois et 3 mois.

A l'arrêt des expériences, une fois la température descendue à 60°C, l'autoclave est ouvert et le porte échantillon inséré dans un bécher contenant de l'eau Milipore pour éliminer les ions résiduels de la surface de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite séchés à l'aide d'un flux d'air sec puis stockés sous vide primaire.

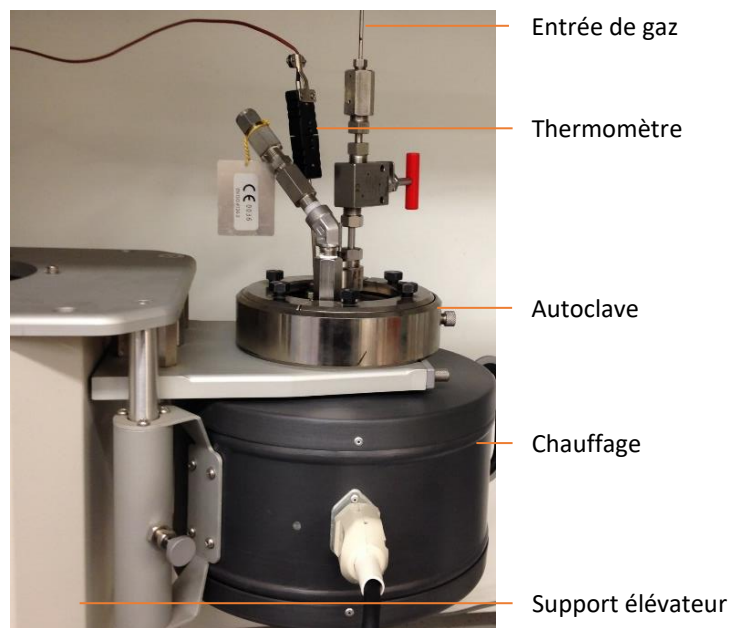


Figure 3- photographie du montage expérimental

## 2.2. Expériences de corrosion en milieu marqué

### 2.2.2. Marquage <sup>2</sup>H

Pour les expériences de corrosion de 1 mois et 3 mois dans l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox, une série d'échantillons a été immergée pendant 10 jours dans un milieu marqué au deutérium.

La solution a été élaborée selon le même protocole que celui présenté dans la partie 2.1.2 afin de faire évoluer les échantillons dans le même environnement que précédemment. Les espèces ont été dissoutes dans de l'eau deutérée D<sub>2</sub>O (Eurisotop). La solution a été versée dans une cellule en verre puis dégazée avec un flux d'azote pendant 24h. Les échantillons ont ensuite été insérés dans la cellule en verre. Le système a évolué pendant 10 jours à température ambiante (25°C). Dans le cas de cette expérience de remise en corrosion, le système n'a pas été chauffé car l'objectif n'est pas de former des CPC mais d'étudier la perméabilité des CPC déjà formées lors des expériences précédentes. Un schéma du dispositif est présenté en Figure 4.

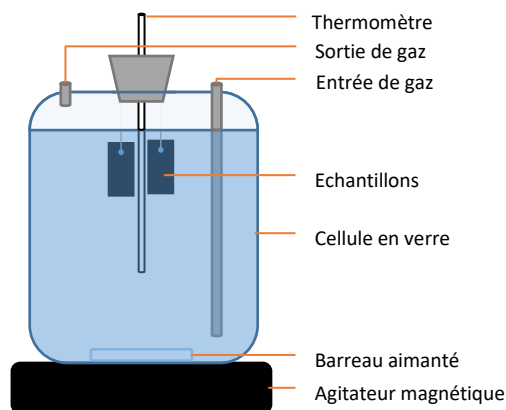


Figure 4- Schéma du dispositif de remise en corrosion en milieu marqué au  $^2\text{H}$

A la fin de l'expérience, les échantillons ont été séchés durant 1 semaine sous vide primaire avant d'être préparés en coupe transversale pour les analyses.

### 2.1.2. Marquage $^{13}\text{C}$

Pour l'expérience de corrosion dans l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox d'une durée de deux semaines, les échantillons ont été remis en corrosion pendant deux semaines dans un milieu marqué au  $^{13}\text{C}$ .

Le milieu de corrosion a été élaboré selon le même protocole que celui présenté dans la partie 2.1.2 afin de faire évoluer les échantillons dans le même environnement. Le composé  $\text{NaHCO}_3$  a été remplacé par  $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$  (Cambridge Isotope Laboratories). La solution a été versée dans un autoclave. Les échantillons positionnés sur un carrousel en téflon ont été insérés dans l'autoclave. Une fois l'autoclave fermé à l'aide d'une clef dynamométrique à déclenchement pour l'étanchéité, il est mis sous vide primaire pour éliminer l'oxygène de l'air (760 mmHg). Une pression de 3,3 bars de  $^{13}\text{CO}_2$  (Eurisotop) est ajoutée suivi d'une pression de 1 bar d'hélium. L'hélium empêche l'ébullition de la solution. Le système a été chauffé pendant une semaine à  $120^\circ\text{C}$ .

A la fin de l'expérience, les échantillons ont été séchés durant une semaine sous vide primaire avant d'être préparés pour les analyses.

Des échantillons ont également été corrodés uniquement soit pendant la première phase de corrosion (présenté dans la partie 2.1.2), soit pendant la phase de corrosion en milieu marqué pour avoir des échantillons de référence pour les milieux  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ .

### 3. Préparation des échantillons

#### 3.1. Préparation des échantillons en coupe transversale

##### 3.1.2. Enrobage/découpe

Afin d'étudier les échantillons en microscopie électronique à balayage et en spectroscopie Raman, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy (EpoFix, Struers) puis découpés à l'aide d'une scie diamantée (Minitom, Struers) et d'éthanol comme lubrifiant.

##### 3.1.3. Polissage mécanique

Les coupes transversales ainsi préparées ont ensuite été polies avec du papier SiC (grade allant de 800 à 4000), un disque de polissage en velours avec un spray contenant des grains diamantés polycristallins de diamètre 1  $\mu\text{m}$  puis un disque de polissage en velours avec un spray contenant des grains diamantés polycristallins de diamètre  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  en utilisant de l'éthanol comme lubrifiant. L'éthanol a été choisi pour éviter la reprise de corrosion des échantillons au contact de l'eau. Finalement, les sections polies ont été conservées dans un dessiccateur sous vide.

##### 3.1.4. Nettoyage ionique

Le polissage mécanique laisse des résidus sur l'extrême surface des échantillons. Ces impuretés sont négligeables pour des analyses à l'échelle micrométrique. En revanche, à l'échelle nanométrique, notamment en C-AFM, ces impuretés peuvent interférer dans le contact pointe/échantillon. La technique C-AFM étant à l'air libre et n'incluant pas un nettoyage de la surface comme en ToF-Sims par exemple, la surface des échantillons a été nettoyée avec un polisseur ionique JEOL Cross section polisher IB-19500CP.

Le nettoyage ionique consiste à envoyer un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  perpendiculairement à la section transverse à une tension de 6 kV pendant 2 à 5 minutes, ce qui va éjecter les particules adhérentes à la surface<sup>1</sup>. La méthode de préparation des échantillons et une comparaison de l'état de surface avant et après le balayage ionique sont présentées en Figure 5. Le schéma A correspond à l'usinage de l'échantillon pour le balayage ionique et la photographie B à un échantillon positionné dans la chambre

---

<sup>1</sup> Argon : Gaz inerte



d'insertion du polisseur ionique. Les images C et D correspondent à des photographies de l'état de surface de l'échantillon respectivement avant et après le nettoyage ionique.

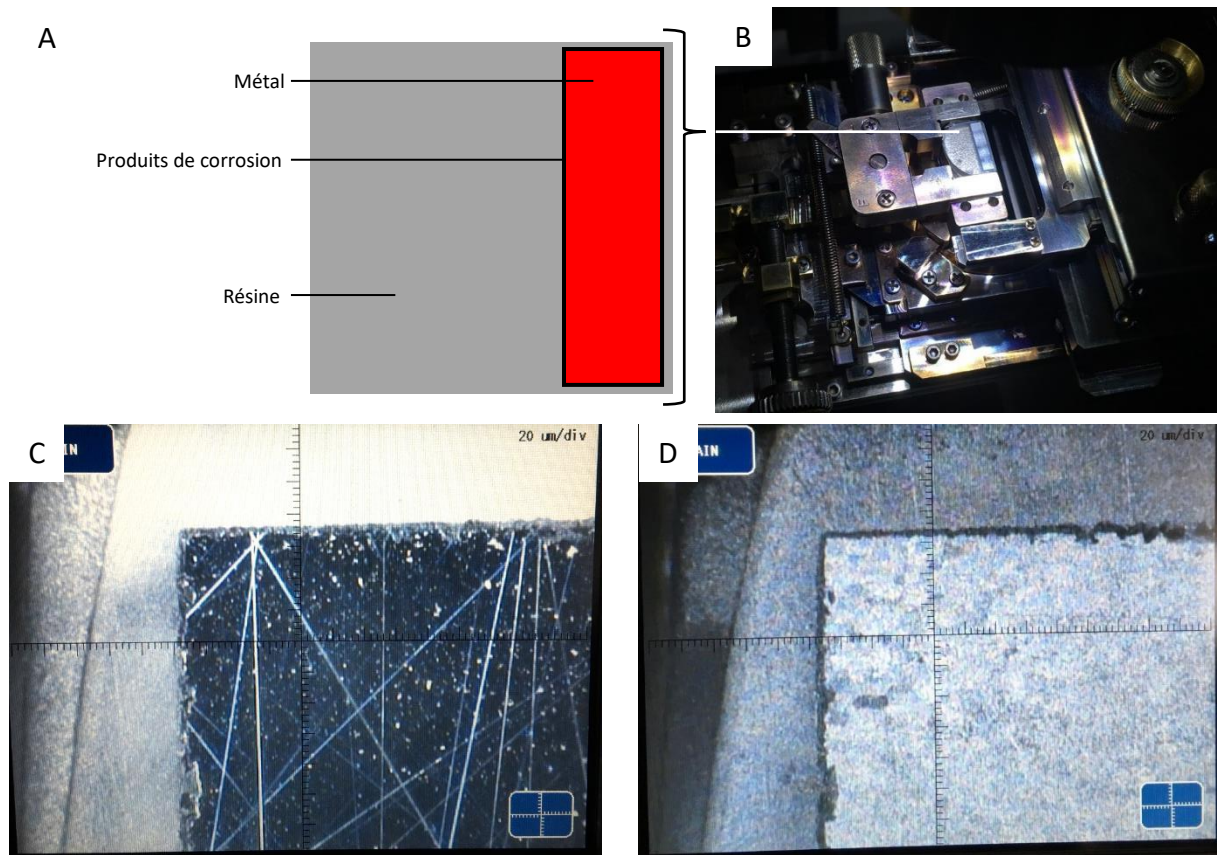


Figure 5- Protocole d'usinage des échantillons (A) pour l'insertion dans le polisseur ionique (B). Photographie optique d'un échantillon avant (C) et après (D) le nettoyage ionique de la surface.

### 3.2. Préparation des échantillons en lame mince

Pour les caractérisations à l'échelle nanométrique (MET-SAED et STXM/XANES), des lames minces ont été prélevées dans les échantillons en coupe transversale à l'aide d'une sonde ionique focalisée (Focus Ion Beam, FIB). La préparation a été effectuée au CIMAP à Caen sur un dualbeam FEI Helios NanoLab660. L'appareil est équipé de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions gallium  $\text{Ga}^+$ . La technique d'extraction d'une lame repose sur un processus en plusieurs étapes présenté en Figure 6.

Dans un premier temps, les échantillons préparés en coupe transversale ont été métallisés au carbone pour éviter les effets de charge sur la surface. Un premier dépôt de platine est effectué par craquage d'un gaz organo-métallique sous faisceau d'électrons. Ce dépôt permet de protéger la zone d'intérêt avant d'activer le faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  (risque de pulvérisation mais aussi d'implantation d'ions Gallium dans la zone (image 6.A)).

Un second dépôt de platine, plus rapide, a été réalisé par craquage sous faisceau d'ions Ga<sup>+</sup>. Celui-ci protège la lame mince durant le processus d'amincissement (image B). De part et d'autre de la zone d'intérêt, la surface a été bombardée par les ions Ga<sup>+</sup> à 30 kV permettant de creuser dans la profondeur de l'échantillon (image C). Le contour de la lame mince a ensuite été bombardé d'ion gallium à 30 kV (image D) pour la désolidariser de l'échantillon. Une soudure au platine a été réalisée entre la lame mince et la pointe d'un micromanipulateur afin de retirer la lame de l'échantillon (image E) et la déposer sur une grille porte lame en Molybdène<sup>2</sup> (image F). La lame a ensuite été soudée avec du platine sur la grille avant d'être dissociée du micromanipulateur (image F).

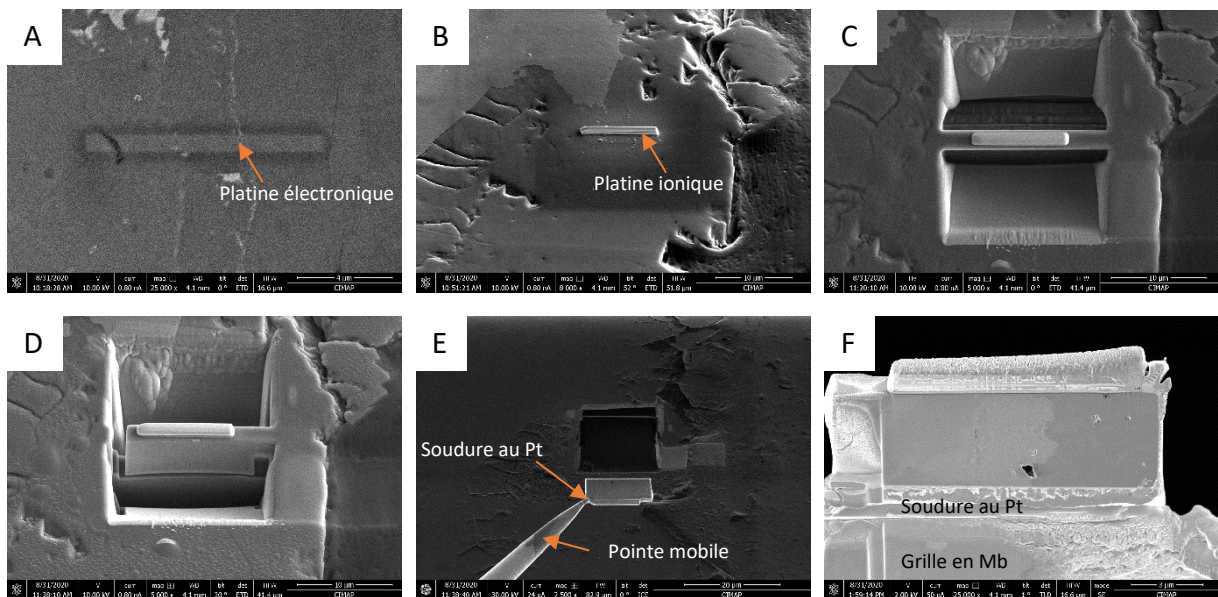


Figure 6- Etapes d'extraction d'une lame mince par FIB.

La lame a été amincie avec des ions Ga<sup>+</sup> à 30 kV jusqu'à une épaisseur de 1 µm ou de 100 nm selon les analyses prévues. La surface de la lame a ensuite été bombardée avec des ions Ga<sup>+</sup> de plus faible énergie : 2 kV (tilt +/- 5, ~72pA, ~30s) puis 1 kV (tilt +/-5, ~73pA, ~50s) pour éliminer les premières couches de surface qui peuvent s'amorphiser lors de l'amincissement à 30 kV.

## 4. Techniques de caractérisation

### 4.1. Morphologie

#### 4.1.1. Microscopie optique

Dans cette étude, la microscopie optique a été utilisée pour repérer les zones d'intérêts en vue des différentes analyses. Cette technique permet d'avoir une première information sur la morphologie

<sup>2</sup> En présence de quelques ppm de soufre, les portes lames en cuivre forment rapidement (~quelques mois) des sulfures de cuivre qui rendent les lames inexploitable. Le choix s'est donc porté sur des portes lames en molybdène car cet élément est plus stable dans le temps.

et les épaisseurs des CPC. Les observations ont été effectuées en champ clair à partir d'un microscope Olympus BX51 équipé de cinq objectifs (X5, X10, X20, X50, X100). Les micrographies optiques ont été acquises sous le logiciel open-source Micro-Manager avec un appareil photographique Nikon D600 contrôlé par le logiciel NK-Remote.

#### 4.1.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est un outil efficace de caractérisation morphologique et élémentaire. Cette technique a été utilisée sur les échantillons en surface et sur les échantillons préparés en coupe transversale pour observer la morphologie des CPC, estimer les épaisseurs corrodées, localiser les différentes phases constitutives des CPC et en extraire leur composition élémentaire.

Pour ce faire, les échantillons ont préalablement été métallisés par pulvérisation d'une couche de carbone nanométrique (~10-15 nm d'épaisseur) afin d'éviter l'accumulation des charges, qui devient critiques lorsque les surfaces ne sont pas conductrices, ce qui est le cas de la plupart des oxyhydroxyde de fer.

Les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEG-FEG) JEOL JSM-7001F. Pour cette étude, une tension d'accélération de 10 keV a été imposée à ces électrons. Trois types d'émissions provenant de l'interaction de ce faisceau d'électrons dits primaires avec l'échantillon sont extraits et détectés.

- Les électrons secondaires, de faibles énergies (<200 eV) proviennent des premières couches atomiques (quelques nanomètres) et permettent d'imager la topographie des surfaces à l'aide d'un détecteur à électrons secondaires.
- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie légèrement inférieur au faisceau primaire, proviennent d'une profondeur comprise entre 10 et 100 nm et sont détectés avec un détecteur annulaire à électrons rétrodiffusés. Le coefficient de rétrodiffusion étant fonction de la densité électronique, les images acquises avec ces électrons permettent d'identifier, en surbrillance, les éléments lourds tandis que les éléments légers seront localisés par des niveaux de gris plus sombres.
- Les rayons X sont caractéristiques d'un élément donné et permettent d'obtenir une information qualitative et quantitative sur la distribution des éléments présents dans une couche d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Le MEB est équipé d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) de la société Oxford (surface détecteur 80  $\text{mm}^2$ , taux de comptage 80000 coups par secondes, temps mort 40%) et d'un spectromètre dispersif en énergie (EDS) de résolution 124 eV sur la raie  $K\alpha$  du manganèse. Cette microanalyse X peut être effectuée ponctuellement (30s pour un nombre de coups d'environ 50

000 coups/s par spectre) ou sous forme de cartographies hyperspectrales (Résolution = 1024x1024 pixels avec un temps d'acquisition de 10 ms par pixel. La procédure de quantification est réalisée en privilégiant les raies les plus énergétiques de chaque élément (raie  $K\alpha$ ).

La quantification chimique est réalisée à partir des spectres d'énergie. Cette quantification repose sur les paramètres fondamentaux d'Aztec (appliqués à la procédure Phi-rho Z) et sur un traitement numérique du spectre de type « top hat ». Les quantités calculés pour chaque élément sont exprimées en pourcentage massique élémentaire et sont normalisées à 100%. La précision relative sur les pourcentages massiques élémentaires est de l'ordre de 1% pour les teneurs supérieures à 1% et de 10% pour les teneurs comprises entre 0,5% (limite de détection) et 1%.

#### 4.1.3. Microscopie électronique en transmission à balayage

Des images à fort grandissement ont été acquises en mode transmission à 30 kV et 0,1 nA sur les lames minces de 100 nm d'épaisseur en utilisant un détecteur STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) installé sur le MEB-FIB du CIMAP, Caen.

#### 4.1.4. Microscopie électronique en transmission

Les analyses en microscopie électronique à transmission ont été effectuées au CIMAP (Caen) sur un microscope électronique à transmission (MET) JEOL 2010 F, puis sur un JEM-F2000 opérant tous les deux à 200 kV. Les électrons sont produits par un canon à émission de champ et les pièces polaires permettent l'imagerie haute résolution. Les analyses ont été acquises via le logiciel Digital Micrograph de Gatan.

Le MET a été utilisé en haute résolution pour observer l'organisation cristalline des phases. Notamment, l'accent a été mis sur la caractérisation des distances interfoliaires des silicates de fer. Ces espacements sont caractéristiques de chaque groupe de phyllosilicates.

De la diffraction aux électrons (SAED) a été effectuée pour caractériser la structure cristalline des phases. Cette technique a été utilisée notamment dans le but de localiser sur des images en champ sombre la présence de phase à l'échelle nanométrique. Pour cela, le diaphragme objectif a été positionné sur une tache de diffraction caractéristique de la phase étudiée (mode champ noir).

L'extraction des mesures des distance interfoliaires et des espaces interplanaires a été effectuée avec le logiciel ImageJ. Les valeurs des espaces interplanaires ont été comparées aux valeurs  $d_{hkl}$  provenant des fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

## 4.2. Structure

### 4.2.1. Spectroscopie $\mu$ -Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale basée sur la réponse vibrationnelle du système à une énergie monochromatique.

Les analyses  $\mu$ -Raman ont été réalisées avec un spectromètre Invia Reflex de Renishaw équipé d'un laser Nd : YAG doublé émettant à 532 nm et d'un microscope pour focaliser le faisceau sur la surface. Une référence de silicium est préalablement analysée pour calibrer en énergie le spectromètre avec le pic de référence à 520  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées avec une intensité de faisceau de l'ordre de quelques centaines de microwatts (réglage des filtres à 1% de puissance transmise) pour limiter les risques d'échauffement de la surface. Les données ont été acquises entre 10 et 300 secondes avec le logiciel WIRE puis traitées avec le logiciel Origin Pro 2016. Les spectres obtenus ont été confrontés à des spectres de références publiés.

Les CPC ont également été investiguées sous forme de cartographie. Pour cela, l'information spectrale a été acquise pendant 20 secondes (réglage des filtres de puissance à 1%). L'intervalle choisi entre chaque pointé est de 0,75  $\mu\text{m}$  afin d'avoir un recouvrement des spectres, la surface sondée par le faisceau Raman étant d'environ 1,2  $\mu\text{m}$ . Le traitement des données inclut une élimination des pics cosmic et une mise à niveau de la ligne de base avec le logiciel Cosmic Ray Remover inclus dans le logiciel WIRE. Les étapes suivantes ont été effectuées à partir de fonctionnalité incorporée dans un logiciel homemade, Multipass, mis en place préalablement au LAPA [4]. Une analyse en composante principale (ACP) est ensuite réalisée sur le jeu de données, suivie d'un clustering permettant de (i) supprimer le signal lié au métal et à la résine, (ii) supprimer le bruit de fond en éliminant les PC sans signal Raman et (iii) mettre en avant les différences spectrales. Les spectres d'intérêt ont été normalisés en utilisant l'aire sous la courbe pour conserver les informations liées aux intensités spectrales.

Les représentations spectrales des composantes principales sont comparées aux spectres de références des oxydes de fer et carbonates de fer présentées en Figure 7.

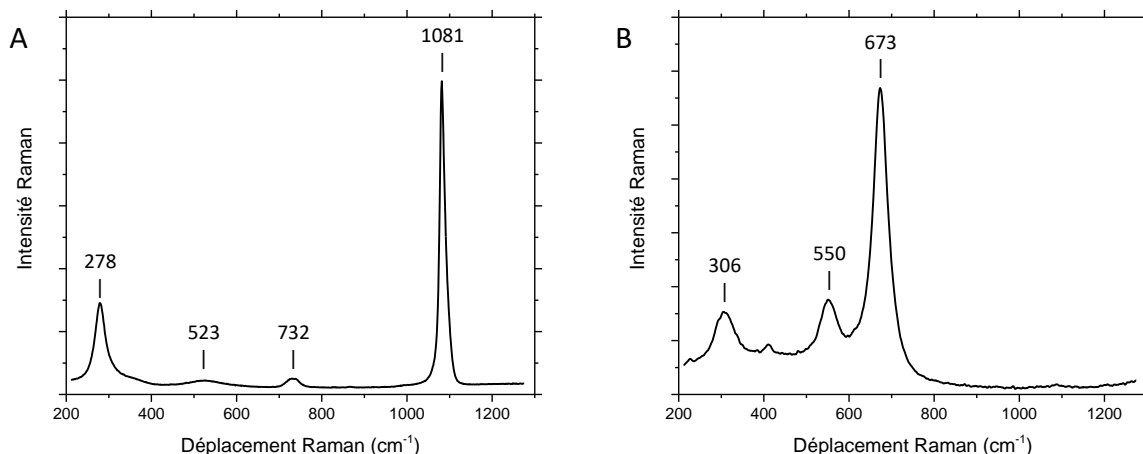


Figure 7- Spectres Raman de référence de la sidérite (A) et de la magnétite (B)

#### 4.2.2. Microscopie X à balayage en transmission sous rayonnement synchrotron

Le STXM est une technique de microscopie basée sur l’absorption des rayons X de basse énergie (X mous) permettant d’étudier l’environnement atomique et moléculaire d’un atome absorbeur. Cette technique a été utilisée pour localiser et estimer les différences de valence du fer ainsi que pour estimer une structure des atomes de silicium.

##### Acquisition :

Les acquisitions STXM ont été effectuées sur les lignes 10ID-1[5] du synchrotron CLS de Saskatoon et HERMES [6] du synchrotron Soleil de Paris-Saclay. Les principales caractéristiques de chaque ligne de lumière sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5- Comparatif des caractéristiques des lignes de lumière synchrotron 10ID-1 et HERMES

	10ID-1	HERMES
Courant du faisceau synchrotron	250 → 150 mA (injection)	500 mA (Top-up <sup>3</sup> )
Flux sur l’échantillon	~10 <sup>8</sup> photon/s	>10 <sup>11</sup> photon/s
Taille du faisceau	30 nm	25 nm
Résolution en énergie (seuil L du fer)	0,09 eV	0,05 eV
Pouvoir résolvant $\frac{E}{\Delta E}$ (seuil L du fer)	8000	14000

L’analyse correspond à l’acquisition d’une succession d’images autour d’un seuil d’absorption de l’élément considéré permettant d’obtenir un cube de données 3D comme expliqué en Figure 8. L’information spectrale est incluse dans chaque pixel et peut être extraite localement.

<sup>3</sup> Réinjection régulière d’une bouffée d’électrons afin de conserver une intensité constante à +/- 0,5%.

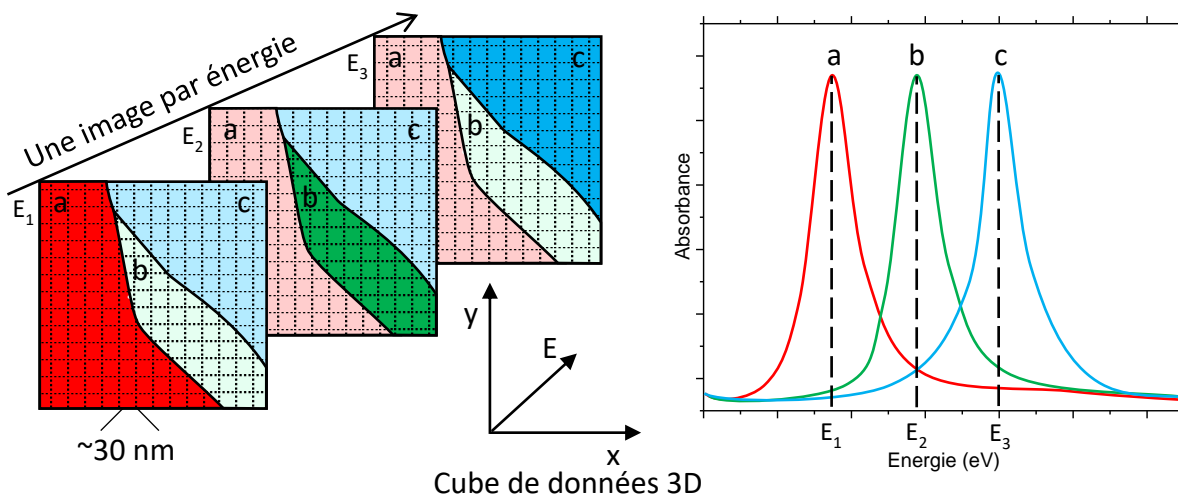


Figure 8- Diagramme représentant une méthode d'acquisition de données typique en STXM. L'acquisition d'une succession d'images à différentes énergies permet d'obtenir un cube de données 3D avec la totalité de l'information spectrale à chaque pixel. Ces données peuvent être utilisées pour localiser et distinguer différentes espèces chimiques, par exemple les espèces a, b et c.

Les analyses ont été précédées d'une image des lames formée de la différence entre deux images acquises à deux énergies : 1840 et 1848 eV pour le seuil K du Si et 690 et 710 eV pour le seuil L du Fe. Ces énergies correspondent respectivement à une valeur avant seuil et au seuil pour chaque élément. Les enrichissements en silicium ou fer peuvent ainsi être localisés. Les cartographies hyperspectrales ont été réalisées par un balayage en énergie dépendant du seuil de l'élément étudié. Les paramètres des cartographies figurent dans le Tableau 6 pour le seuil L du Fe et dans le Tableau 7 pour le seuil K du Si.

Tableau 6- Paramètres de travail pour les cartographies au seuil L du Fe

	Energie initiale (eV)	Energie finale (eV)	Pas (eV)	Temps de comptage (ms)
1	698,0	704	0,6	3
2	704,2	713	0,149	3
3	713,2	719	1,414	3
4	719,2	728	0,149	3
5	729	740	2,929	3

Tableau 7- Paramètres de travail pour les cartographies au seuil K du Si

	Energie initiale (eV)	Energie finale (eV)	Pas (eV)	Temps de comptage (ms)
1	1837,0	1846	0,818	10
2	1842,2	1872	0,2	10
3	1872,2	1885	1,422	10

**Traitement de données :**

Le traitement des données a été réalisé avec les logiciels aXis2000 et StackAnalyse. Dans un premier temps, les images de chaque cartographie ont été alignées afin de corriger la dérive spatiale produite lors de l'acquisition. L'information spectrale de chaque pixel a été normalisée avec un  $i_0$  caractéristique du bruit de fond du signal incident. Le  $i_0$  est exempt de signal de l'élément étudié.

Pour les cartographies au seuil L du fer, les bandes à 709 et 710 eV correspondent aux raies  $L_{3a}$  et  $L_{3b}$  du fer, caractéristiques des degrés d'oxydation  $Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$  respectivement. Cette analyse permet donc d'identifier et de localiser la valence du fer au sein d'une cartographie.

Les cartographies hyperspectrales ont été décomposées en valeur singulière (SVD) en utilisant 3 composantes présentées en Figure 9 : du métal pour le  $Fe^0$ , de la sidérite pour le  $Fe^{II}$  et de la maghémite pour le  $Fe^{III}$ . Pour localiser sur une même image les différents degrés d'oxydation du fer, une superposition RGB des images des images SVD des 3 degrés d'oxydation du fer a été effectuée avec le code couleur suivant :  $Fe^0$  en rouge,  $Fe^{II}$  en bleu et  $Fe^{III}$  en vert.

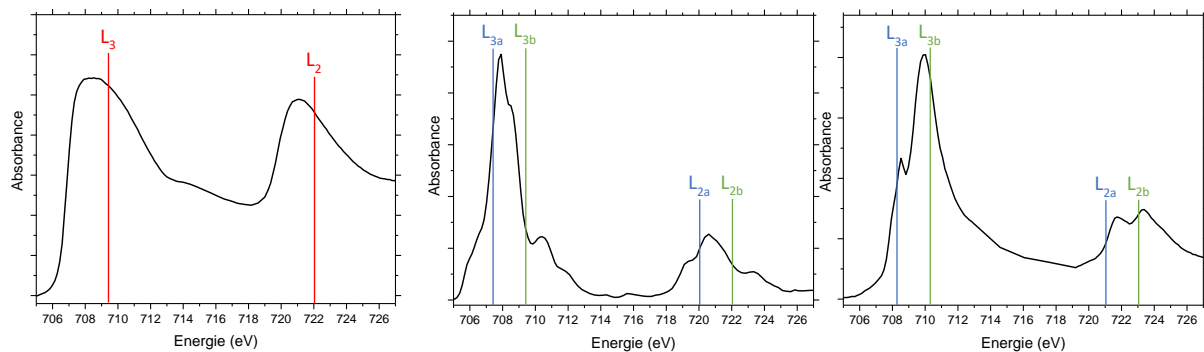


Figure 9- Spectres XANES du métal  $Fe^0$ , la sidérite  $Fe^{II}$  et la maghémite  $Fe^{III}$  avec  $L_3$  la transition  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  et  $L_2$  la transition  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ . Les raies notées  $L_a$  et  $L_b$  sont caractéristiques de  $Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$  respectivement

Il a ensuite été possible de quantifier la proportion de  $Fe^0$ ,  $Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$  au sein d'une zone spécifique identifiée par le traitement de données précédentes. Pour cela, une analyse en composante principale a été réalisée sur la cartographie suivie d'un clustering afin de regrouper au sein d'un même cluster les pixels présentant la même information spectrale. Une régression linéaire a été effectuée sur le spectre somme d'un cluster en utilisant 2 ou 3 composantes ( $Fe^0$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ) permettant d'identifier l'épaisseur en nm de chaque composante au sein du spectre.

Pour les analyses au seuil K du silicium, quatre oscillations seront considérées comme annoté en Figure 10 sur le spectre expérimental du quartz  $SiO_2$ . Les spectres de référence des silicates de fer proviennent d'un précédent travail de thèse du LAPA [7] et sont présentés en annexe B.



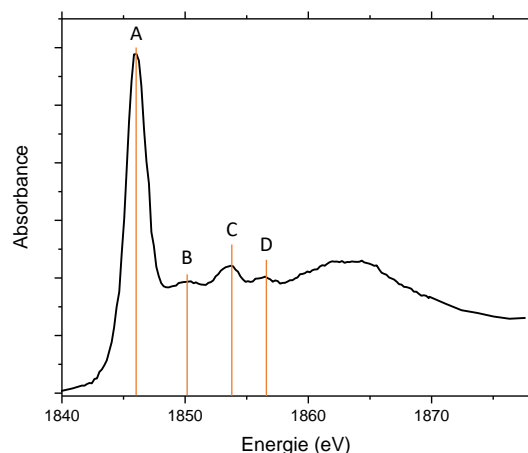


Figure 10- Spectre XANES au seuil K du silicium du quartz avec A la transition  $1s \rightarrow 3p$ , C la transition  $1s \rightarrow 3d$  vide, B et C des phénomènes de diffusion multiple

Une analyse en composante principale suivie d'un clustering ont été réalisés sur les cartographies hyperspectrales afin d'identifier et localiser les différentes informations spectrales. Les spectres somme des clusters identifiés ont été extraits des cartographies. La bande d'absorption principale a été recalée en énergie à 1846,8 eV, valeur du pic d'absorption principale de  $\text{SiO}_2$  (quartz). Les pics d'absorption ont été annotés A, B, C et D en fonction de leur localisation en énergie. Les spectres ont été confrontés à la littérature afin d'identifier les références spectrales les plus proches. Des régressions linéaires à plusieurs composantes ont été effectués avec les références spectrales sélectionnées. Pour chaque spectre expérimental, le meilleur ajustement est présenté dans le manuscrit.

### 4.3. Détection isotopique : ToF-SIMS

Le ToF-SIMS est une technique d'analyse élémentaire et moléculaire de très haute sensibilité (seuil de détection ppm-ppb) permettant de caractériser l'extrême surface (<1-3nm) d'un échantillon. Le ToF-SIMS a été utilisé pour détecter et localiser les marqueurs isotopiques  $^2\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  utilisés pour caractériser respectivement la perméabilité à l'eau des CPC et les zones de précipitations des espèces carbonatées.

#### Acquisition :

Les acquisitions ont été effectuées sur un spectromètre TOF.SIMS 5 (IONTOF GmbH, Allemagne) à l'université de Lille. Les mesures ToF-SIMS ont été acquises à partir du logiciel Surface Lab 7.0 développé par IONTOF.

Le spectromètre est équipé d'une source d'ions primaire à ions métal liquide au bismuth (LMIG) et d'une source  $\text{Cs}^+$  pour l'érosion. Le ToF-SIMS ayant un seuil de détection élevé, les surfaces d'intérêt ont été nettoyées avec les ions  $\text{Cs}^+$  à une tension d'accélération de 2 kV, et un courant de 180 nA sur

des zones de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  pendant 5 min. Le but de cette opération est de nettoyer la surface de toute contamination et espèce d'hydrogène adsorbé qui pourraient affecter les mesures et calculs de rapport isotopique notamment lors de la détection du  $^2\text{H}$ .

Il existe 3 types de réglage du faisceau d'ions primaires dont l'utilisation dépendra de l'information recherchée :

- Le mode Bunch permet d'atteindre une bonne résolution en masse ( $m/\Delta m < 10000$ ) avec une résolution latérale d'environ  $1 \mu\text{m}$ . Ce mode a aussi la particularité de générer un flux d'ions secondaires importants, pouvant entraîner des phénomènes de saturation lié aux temps mort du détecteur,
- Le mode Burst permet d'atteindre une très bonne résolution latérale ( $200 \text{ nm}$ ) au détriment de la résolution en masse ( $1500-2000$ ). Ce mode présente l'avantage de maintenir un flux d'ions secondaires important.
- Le mode Burst alignement permet d'accéder à la fois à une bonne résolution latérale (jusqu'à  $100 \text{ nm}$ ) et une bonne résolution en masse (jusqu'à  $7000$ ). Le gain en résolution en masse se fait au détriment de l'intensité des ions secondaires. Pour des calculs précis de ratio isotopiques, il est fréquent d'utiliser ce mode uniquement pour éviter les phénomènes de saturation du détecteur.

Pour la détection du  $^2\text{H}$ , les acquisitions ont été effectuées en mode Burst alignement. Les zones d'intérêt ont été analysées sur une surface d'environ  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  avec  $256 \times 256$  pixels. Au moins 500 scans ont été effectués pour chaque acquisition afin d'obtenir une bonne statistique de comptage. Le mode non-entrelacé ( $\text{Bi}^+$  25kV,  $\text{Cs}^+$  2kV,  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) a été utilisé pour éviter la re-déposition de la contamination de surface et aussi améliorer l'ionisation peu intense du deutérium. La séquence était la suivante : 1 scan d'ions primaire, 1 seconde d'érosion et 0,5 seconde de pause pour l'évacuation des charges accumulées.

Pour la détection du  $^{13}\text{C}$ , les acquisitions ont dans un premier temps été effectuées en mode Burst afin de localiser avec une bonne résolution spatiale les différents constituants de la zone de travail. Les acquisitions ont ensuite été effectuées en mode Bunch afin d'extraire des données avec une meilleure statistique de comptage sur le  $^{13}\text{C}$  et une meilleure résolution en masse pour s'affranchir du recouvrement des pics  $^{13}\text{C}$  et  $^{12}\text{CH}$ .

### **Traitement de données :**

Le traitement de données a été réalisé avec le logiciel Surface Lab 7.0. Pour les acquisitions longues, les phénomènes de dérives du faisceau d'ions primaire ont été corrigés à partir de l'image ionique de  $\text{O}^-$  en combinant 10 scans.

Les rapports isotopiques ont été calculés à partir du spectre somme extrait des ROIs sélectionnées sur les images ioniques. Le fractionnement isotopique est mesuré à partir de la déviation relative du rapport isotopique de l'échantillon par rapport à une valeur de référence :

$$\delta_i = \frac{\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_n}{\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_0} - 1$$

avec  $I_i$  l'intensité du pic du marqueur isotopique et  $I_a$  l'intensité du pic de l'atome de référence.  $\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_n$  correspond au rapport isotopique expérimental et  $\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_0$ , au rapport isotopique de référence.

Pour les calculs d'enrichissement en deutérium, le rapport de référence a été extrait d'un échantillon non marqué en  $^2\text{H}$  provenant de l'expérience  $^{13}\text{C}$ . Pour les échantillons marqués au  $^2\text{H}$ , les calculs ont été faits à partir des pics  $^2\text{H}$  et  $^1\text{H}$  car le rapport isotopique extrait de l'échantillon de référence correspond à celui de l'abondance naturelle du deutérium  $\left(\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_0\% = 0,011\right)$ .

Pour les calculs d'enrichissement en  $^{13}\text{C}$ , le rapport de référence a été extrait d'un échantillon non marqué  $^{13}\text{C}$  provenant de l'expérience  $^2\text{H}$ . Pour les échantillons marqués au  $^{13}\text{C}$ , les calculs ont été fait à partir des pics  $^{13}\text{CHO}_2$  et  $^{12}\text{CHO}_2$ . En effet, sur l'échantillon de référence, le calcul du rapport isotopique  $^{13}\text{CHO}_2/^{12}\text{CHO}_2$  correspond à l'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$   $\left(\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_0\% = 1,5\right)$  tandis que le rapport est largement surestimé  $\left(\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_0\% = 27,3\right)$  en utilisant  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . L'explication avancée pour ce phénomène repose sur une meilleure statistique de comptage dans le cas des ions  $\text{CHO}_2^-$ .

L'incertitude  $\sigma$  sur les valeurs d'enrichissement est calculée à partir de la formule suivante :

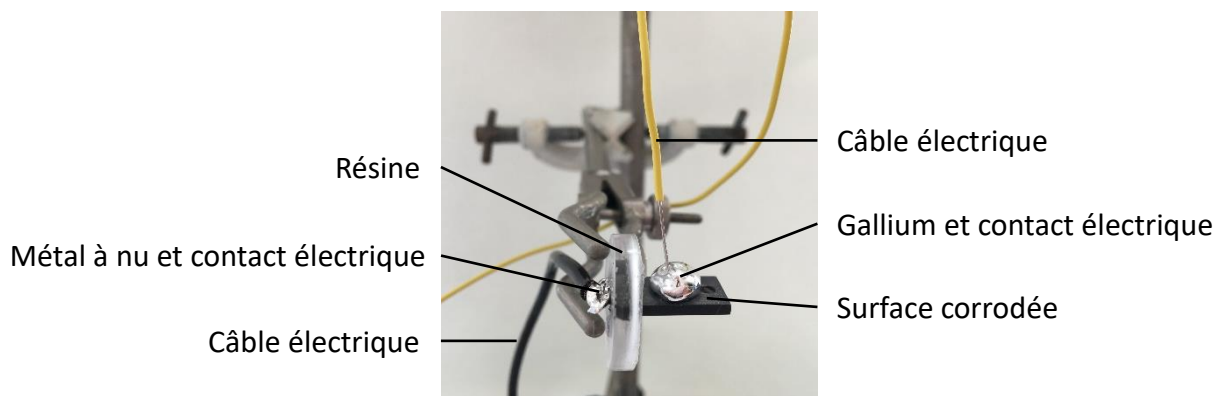
$$\sigma\delta_i = \delta_i * \sqrt{\left(\frac{\sigma I_i}{I_i}\right)_n^2 + \left(\frac{\sigma I_a}{I_a}\right)_n^2 + \left(\frac{\sigma I_i}{I_i}\right)_0^2 + \left(\frac{\sigma I_a}{I_a}\right)_0^2}$$

L'incertitude est donnée à  $2\sigma$  dans le calcul des enrichissements en  $^2\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ . L'incertitude sur les valeurs des intensités provient de l'écart entre les valeurs non corrigées et corrigées de l'équation de Poisson.

## 4.4. Conductivité

### 4.4.1. Mesure globale

Afin d'étudier la conductivité entre le métal et la surface corrodée extérieure des échantillons, des mesures de conductivité globale ont été effectuées sur les échantillons en utilisant un système maison présenté en figure 11.



Les échantillons ont été enrobés dans de la résine époxy (Epofix, Struers) d'un côté sur un demi centimètre. La partie enrobée a été polie afin d'exposer la partie métallique à l'air. Un contact électrique a été soudé sur cette partie métallique exposée. L'échantillon a été positionné sur un support permettant de positionner les côtés les plus grands horizontalement. Une à trois gouttes de gallium ont alors été déposées sur la partie externe corrodée des échantillons. Un fil électrique a été mis en contact avec la goutte de gallium pour la relier au potentiostat. Le choix s'est porté sur le gallium car c'est un fluide non mouillant et un conducteur électronique. Les courbes  $i/V$  ont été acquises de -1 V à +1 V avec un potentiostat SP200 de BioLogic Science Instruments.

### 4.4.2. Microscopie à force atomique en mode conducteur

Les propriétés conductrices des CPC ont été sondées en utilisant un appareil de microscopie à force atomique Bruker FastScan / Icon. Les échantillons ont été positionnés sur la platine C-AFM en suivant le schéma présenté en Figure 12.

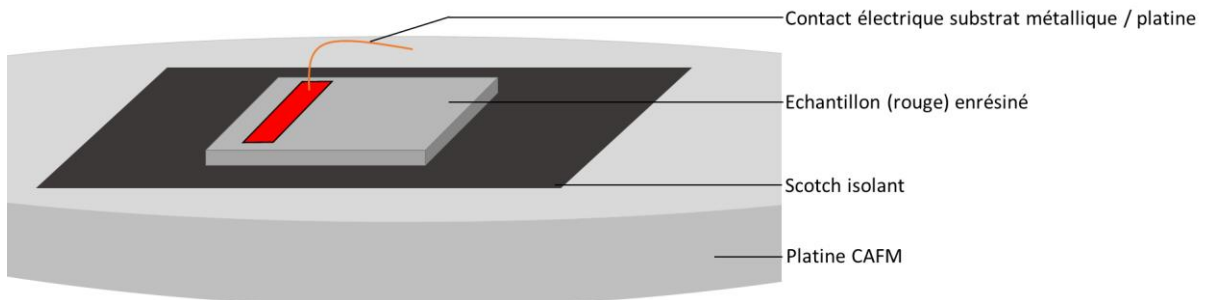


Figure 12- Schéma du positionnement de l'échantillon sur la platine du C-AFM

Les échantillons correspondent à des coupes transversales. Les échantillons présentent donc une partie métallique sur les deux faces. Afin de bloquer tout transport de charge de l'isolant vers la platine (sur laquelle la tension est appliquée), les échantillons ont été découplés électriquement de la platine par un isolant (scotch double face). Le cœur métallique de l'échantillon est connecté à la platine par un pont électrique (fil collés à la laque d'argent). De cette façon tous les électrons collectés par la pointe auront obligatoirement transité par le cœur métallique du substrat. La topographie et les images de conductivité ont été acquises simultanément en mode contact. Des pointes avec un revêtement en diamant (DDESP de Brüker,  $k = 23 \text{ N.m}^{-1}$ ) ont été utilisées pour mesurer à la fois la topographie et la conductivité de l'interface métal/CPC avec une surface de contact estimée entre 80 et 150 nm<sup>2</sup>. Pour chaque cartographie, une tension fixe a été appliquée au substrat métallique, entre 500 mV et 1V. Les acquisitions électriques ont été réalisées en ajustant la sensibilité au courant entre 100 pA/V pour les matériaux les moins conducteurs à 100 nA/V pour les phases hautement conductrices. Dans la plupart des cas, la sensibilité a été réglée à 1 nA/V pour assurer un contraste de courant élevé dans toutes les zones mesurées. La polarisation a été appliquée via un contact électrique (fils de cuivre de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre) effectué avec de la laque d'argent et connecté à la platine C-AFM.

Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel WSxM 5.0 [8]. Pour les images de topographie, la rugosité de chaque phase de la coupe transversale a été évaluée en utilisant la Rugosité Moyenne Quadratique ou RMS. Cette valeur a été extraite de la région des images représentatives pour chaque phase.

Les échantillons ont été polis ioniquement ; en effet le polissage mécanique par abrasion avec une pate diamantée, même au quart de micron écouvillonne la surface et la modifie sensiblement. Le polissage ionique présente l'avantage d'abraser la surface par l'envoi balistique d'ions chargés qui découpent l'extrême surface. Dans ce cas seul l'extrême surface est modifiée.

A titre d'exemple, une comparaison d'images C-AFM sur un échantillon poli mécaniquement au  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  a été effectuée en Figure 13 avec le même échantillon nettoyé par balayage ionique avec des ions  $\text{Ar}^+$ .

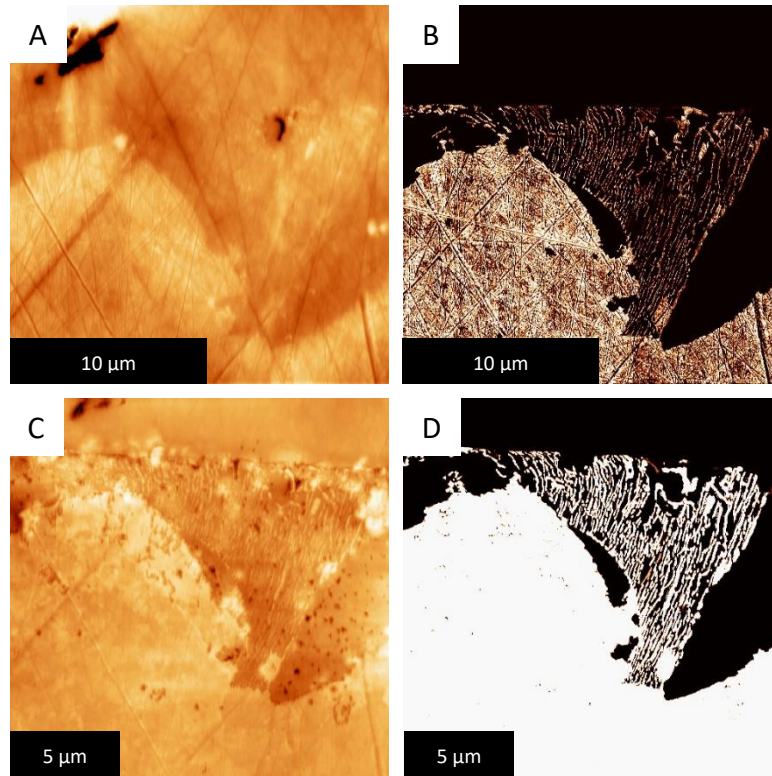


Figure 13- Comparaison des images de topographie (A,C) et de courant (B, D) entre une zone polie mécaniquement au  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  (A,B) et nettoyé ioniquement (C, D)

## Références

- [1] S. Necib, F. Bumbieler, C. Duret-Thual, N. Bulidon, D. Crusset, P. Combrade, Assessment of the resistance to environmentally assisted cracking (EAC) of C-steel casing and overpack in the COx claystone, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (2017) 95–100.
- [2] C. Bataillon, Procédure de réalisation d'une solution synthétique de Bure à 90°C, 2008.
- [3] G. Montes-H, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, N. Michau, Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 181–198.
- [4] R. Le Penglau, *Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la prédiction de la corrosion sur le long terme : application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques*, 2017.
- [5] K. V Kaznatcheev, C. Karunakaran, U.D. Lanke, S.G. Urquhart, M. Obst, A.P. Hitchcock, Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: Commissioning results, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 582 (2007) 96–99.
- [6] R. Belkhou, S. Stanescu, S. Swaraj, A. Besson, M. Ledoux, M. Hajlaoui, D. Dalle, HERMES: A soft X-ray beamline dedicated to X-ray microscopy, *J. Synchrotron Radiat.* 22 (2015) 968–979.
- [7] C. Carriere, *Influence de la corrosion du fer sur les processus d'altération du verre : approche analytique multi-échelle*, 2017.
- [8] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007).

# **Chapitre 3 : Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C**






Référence : Lotz H, Carrière C, Bataillon C, et al. Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Materials and Corrosion*. 2020; 1–11. <https://doi.org/10.1002/maco.202011777>

Résumé :

Une expérience de corrosion a été effectuée sur deux substrats métalliques, un acier ferrite-perlitique (P285NH) et une ferrite (Armco) dans un environnement silicaté pendant 30 jours à 120°C. Les produits de corrosion ont été caractérisés en terme de morphologie (MEB et MET), de composition (EDS) et de structure ( $\mu$ -Raman, SAED, XANES). Les résultats ont montré la présence d'une couche de produits de corrosion interne nanométrique formée de grains de magnétite nanocristallins compacts et adhérents au métal avec, localement, une épaisseur de couche allant jusqu'à plusieurs micromètres du fait de la microstructure du substrat métallique. Une couche de produits corrosion externe de phyllosilicate riche en fer de type smectite et serpentine, plus poreuse que la couche interne et faiblement adhérente a été observé autour des deux échantillons.

# Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C

Hélène Lotz<sup>1</sup>  | Charly Carrière<sup>1</sup>  | Christian Bataillon<sup>2</sup> | Emmanuel Gardes<sup>3</sup> | Isabelle Monnet<sup>3</sup> | Eddy Foy<sup>1</sup> | Michel L. Schlegel<sup>4</sup>  | James J. Dynes<sup>5</sup> | Delphine Neff<sup>1</sup> | Florence Mercier-Bion<sup>1</sup> | Philippe Dillmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEA CNRS, NIMBE, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>CEA, Des – Service de Corrosion et de Comportement des Matériaux dans leurs Environnement (SCCME), Université Paris-Saclay, Gif sur Yvette, France

<sup>3</sup>Centre de Recherches sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), Normandie Université, CEA, CNRS, UCBN, ENSICAEN, Caen, France

<sup>4</sup>CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>5</sup>Canadian Light Source Inc., University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada

## Abstract

Corrosion experiments were performed on two metallic substrates, a ferritic–pearlitic steel (P285NH) and a ferritic one (Armco), in silicate environment during 30 days at 120°C. Corrosion products were characterized in terms of morphology (scanning electron microscope and transmission electron microscopy), composition (energydispersive X-ray spectroscopy) and structure ( $\mu$ -Raman, selected area electron diffraction, X-ray absorption near edge structure). Results show a nanometric inner layer made of compact and adherent nanocrystallized magnetite with, locally a thickness up to several micrometers due to the metal microstructure. An outer layer of Fe-rich phyllosilicate, smectite and serpentine, more porous than the inner one and poorly adherent is observed around both the samples.

## 1 | INTRODUCTION

Deep geological disposal is being studied in many countries as a long-term (>10,000 years) answer to the management of high-level radioactive waste.<sup>[1]</sup> The host rocks are selected according to their properties and their availability in each country. In France, a Callovo-Oxfordian claystone (Cox) located 500m deep in the east of the Paris basin, is currently being investigated. The French National Radioactive Waste Management Agency (Andra) plans to confine the radionuclides in Cox using a multibarrier system made up of a glass matrix embedded in a stainless steel container, confined in a carbon steel overpack.<sup>[1,2]</sup> These waste packages would be stored in boreholes lined with steel tubes in the clay host rock. After closure of the system, the packages are expected to experience mostly anoxic conditions. The low

permeability of the clay host could delay the water ingress in contact with the packages.

The longevity of such a storage system is assessed by predictive models based on identified long-term corrosion mechanisms of the metallic containers. For decades, several studies have examined steelgeneralized corrosion in argillite media and in carbonated clay pore water.<sup>[3–12]</sup> In the geochemical conditions of the repository, that is, an anoxic and carbonated environment, the formation of Fe-rich stable phases, namely iron oxides, carbonates, sulfates, and silicates were observed.<sup>[13,14]</sup> The corrosion product layers (CPLs) can be described as follows: an internal magnetite oxide layer, an external layer consisting of Fe-rich phyllosilicates sometimes with iron carbonates, and a transformed medium layer with iron carbonate. Each phase has its own physicochemical properties influencing the corrosion mechanisms of steel and the alteration rate. For example, the presence of an

oxide layer at the metal/corrosion product layer (M/CPL) interface could decrease the corrosion rate.<sup>[15]</sup> Moreover, studies from the oil and gas industry demonstrated that carbonate corrosion products also slowdown the corrosion rate by moderating ion diffusion through the CPL.<sup>[16]</sup> On the contrary, formation of nonexpansive or swelling Fe-rich silicates, such as serpentine or smectite, respectively, was shown to change the permeability properties around the steel surface.<sup>[17]</sup>

Studies performed on iron/clay interactions without carbonate buffer have shown the formation of magnetite and Fe-rich silicate.<sup>[18–20]</sup> These studies were performed in chloride solution or distilled water at 80–90°C on powder to maximize the contact surfaces, and aimed to understand the processes of clays destabilization (Cox without carbonate minerals, MX80, montmorillonite, saponite...) by iron. However, they have not scrutinized the metallic interface as well as the CPL layout. Yet, more investigations focusing on that issue are needed to understand the interplay between silicate transformation and iron corrosion mechanism, like the formation (or not) of a protective oxide interfacial layer at the M/CPL interface.

This study considers steel corrosion in MX80 bentonite and in Cox pore water without carbonate minerals to simulate a compact silicate environment in absence of a carbonate buffer. Two types of metallic substrates are studied, a ferritic–pearlitic steel and a ferritic one, to investigate potential influence of the steel microstructure and composition on the corrosion behavior. The morphology, composition, and structure of the corrosion products are determined using a multiscale approach (macro–micro–nano). Their properties are discussed and the role of the CPLs is explained.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

In this study, a steel, P285NH, and a pure iron, Armco, were studied. Their compositions are given in Table 1. P285NH is a ferritic–pearlitic steel, its microstructure is made of two elements:  $\alpha$ -Fe grains and pearlite grains formed by a succession of  $\alpha$ -Fe and cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  lamellas. Armco is a pure ferrite containing only  $\alpha$ -Fe grains. The comparison with these two steels is essential to highlight the effect of cementite on the corrosion

processes. The metallic coupons were mechanically polished under ethanol with SiC paper (up to grade 4,000). Between each polishing grade, samples were ultrasonically cleaned for 2 min in ethanol to remove SiC grains.

The corrosion experiment was performed in an autoclave at 120°C for 30 days. This high temperature was chosen to increase the reaction kinetics. The samples were simultaneously immersed in Cox pore water synthetic solution mixed with 30 wt% of MX80 bentonite to simulate a simplified compact clay environment. Compositions of the Cox synthetic pore water without carbonated compounds<sup>[21]</sup> and MX80 bentonite<sup>[14]</sup> are given in Tables 2 and 3, respectively. After sample immersion, the autoclave was evacuated to remove oxygen and reach anoxic conditions. Upon completion of the experiment, the samples were dried using a stream of dry air and then stored under primary vacuum.

Before analyses, the samples were embedded in epoxy resin (EpoFix; Struers), and then cut with a precision diamond saw (Minitom; Struers). The cross-sections were ground with SiC paper (up to grade 4,000) under ethanol, and then polished with 1  $\mu\text{m}$  diamond paste on a velvet disk. Cross-sections were etched with Nital to reveal the metal microstructure in light of the corrosion products. Observations of the corrosion systems were performed both before and after etching.

Field emission gun scanning electron microscope (SEM; JEOL SEM 7001F) was used to investigate the interfaces in backscattered electron (BSE) and secondary electron (SE) modes. SEM is coupled to a silicon drift detector to obtain the elemental composition by energydispersive X-ray spectroscopy (EDS). Analyzes were performed at 10 kV on metallized samples. Aztec software, developed by Oxford Instruments was used for data acquisition and for data treatment.

Raman analyses were performed on an Invia Renishaw microspectrometer equipped with a frequency-doubled Nd-YAG green laser (532 nm wavelength) and with a high-groove density grating (2,400 g/mm) associated with a coupled charge device detector. The beam was focused using a Leica optical microscope. At  $\times 50$  magnification the beam lateral size is 1.2  $\mu\text{m}$  and has a probed depth of about 1  $\mu\text{m}$ . Laser power was filtered at 0.1 mW to avoid any damage of the corrosion products.

Elements	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
P285NH	0.15	0.25	1.03	0.001	0.006	0.081	0.021	0.067	0.073	Base
Armco	0.002	0.009	0.33	0.019	0.005	–	–	–	0.03	Base

**TABLE 1** Chemical composition of the two low-alloy carbon steels used in the corrosion experiment (wt%)

**TABLE 2** Chemical composition of Cox synthetic solution without carbonated compound

Compounds	Concentration [mmol/L]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10
KCl	0.96
CaCl <sub>2</sub>	10
MgCl <sub>2</sub>	2.5
SrCl <sub>2</sub>	0.14
NaCl	14.7

Abbreviation: Cox, Callovo-Oxfordian claystone.

**TABLE 3** Mineral composition of MX80 bentonite

Mineral	Dry proportion (vol%)
Na/Ca-montmorillonite	84.35
Quartz	7.03
Albite	3.49
Biotite	2.78
Microdine	1.07
Calcite	0.97
Pyrite	0.31

The spectrometer energy was calibrated by setting the Raman line of a silicon wafer to  $520.5 \text{ cm}^{-1}$ . Spectra were acquired using Wire 3.4 software with a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  between 200 and  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  and dwell time of 60 s.

Thin foils ( $\sim 100 \text{ nm}$  and  $\sim 1 \mu\text{m}$  thick) were extracted from the samples to analyze the M/CPL interface using an SEM coupled with focused Ga-ion beam FEI Nanolab 660. Lamella thinning was performed first using 30 kV Ga ions, followed by final polishing at decreasing energies of 5, 2, and 1 kV to remove damaged and Ga-implanted

layers on each side of the lamellas,<sup>[22]</sup> and finally stored in sealed jars under primary vacuum. The 100nm and  $1 \mu\text{m}$  thick foils were used for transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission X-ray microscopy (STXM) analyses at Si K-edge, respectively.

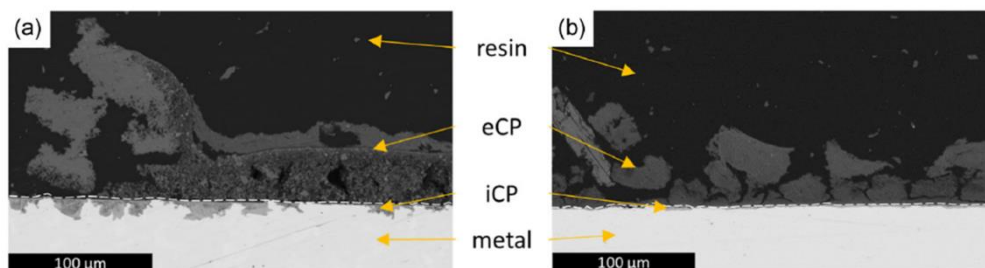
For TEM analysis, a JEOL 2010F equipped with a diode EDAX X-ray microanalysis was operated at 200 kV. Complementary selected area electron diffraction (SAED) as well as dark-field imaging on characteristic diffraction spots were used to identify solid phases. Interplanar spacings were calculated with ImageJ software, and then compared with  $d_{hkl}$  values from Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) cards.

The chemical environment of iron silicates was characterized using synchrotron radiation using STXM at the Si K-edge on the 10ID-A beamline at the Canadian light source. Analyses and data processing, achieved with aXis2000 software, have already been described in the literature.<sup>[23,24]</sup> Experimental spectra decomposition was done using a least square method with standard reference spectra from a previously created database.<sup>[22]</sup>

### 3 | RESULTS

#### 3.1 | Corrosion distribution around the metallic samples

The corroded interface can be divided into two parts for both steel nuances (Figure 1). First, an inner corrosion product layer (iCP), light gray contrast in the BSE, seems compact and adherent to the metallic surface. Second, a discontinuous layer of external corrosion product (eCP) with various darker gray contrasts appears porous and poorly adherent to the iCP. The eCP morphology appears heterogeneous with disjointed chunks. The characterization of the two CPLs will be presented in the next two paragraphs.



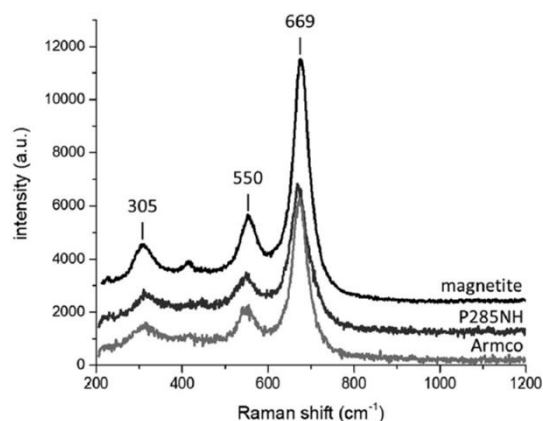
**FIGURE 1** Scanning electron microscope micrographs in backscattered electron obtained on P285NH (a) and Armco (b) cross-section. The white lines correspond to the interface between the inner corrosion product layer (iCP) and the external corrosion product (eCP) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

### 3.2 | Characterization of the iCP

SEM micrographs in SE mode were obtained after metallographic etching of the cross-sections to reveal the possible connection between the metallic microstructure and the corrosion products (Figure 2). A continuous inner layer of 500 nm average thickness (Figure 2a,b) and up to 25  $\mu\text{m}$  locally (Figure 2c,d) in contact with the metal is evidenced for both samples. For P285NH, local corrosion penetrations are commonly observed and can be correlated with the presence of pearlite grains in the metal microstructure (Figure 2c). However, this is not systematic because some contiguous pearlite grains around the metal are not associated with such local penetrations (Figure 2a). For Armco, the local penetrations of corrosion products are rarer (three per cross-section of diameter 2.5 cm) but deeper (up to 25  $\mu\text{m}$ ) than for P285NH and do not seem to be related to the metal microstructure (Figure 2d).

SEM-EDS investigations of the iCP detected only Fe and O as major elements. Raman spectroscopy was performed on the iCP of both metallic samples. All spectra present an intense band at 669  $\text{cm}^{-1}$  with two weaker bands at 550 and 305  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3), characteristic of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>[25]</sup>

This magnetite layer was investigated by TEM on thin foils collected on each sample to highlight its crystalline properties. Diffraction patterns collected by SAED close to the metal interface confirmed the presence of magnetite (JCPDS 19-0629; Figure 4a and Table 4). Interestingly, the SAED pattern of the magnetite displays almost continuous rings, meaning magnetite domains are small compared with the lateral size of the electron beam. TEM images collected on P285NH (Figure 4b) and Armco (Figure 4c) showed that the magnetite grain size is

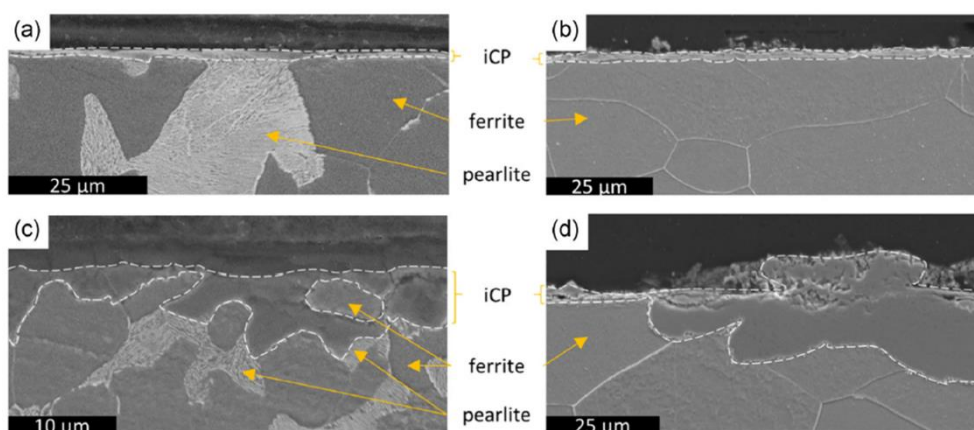


**FIGURE 3** Raman spectra acquired at the metal/corrosion product layer interfaces in the inner corrosion product layer of P285NH and Armco

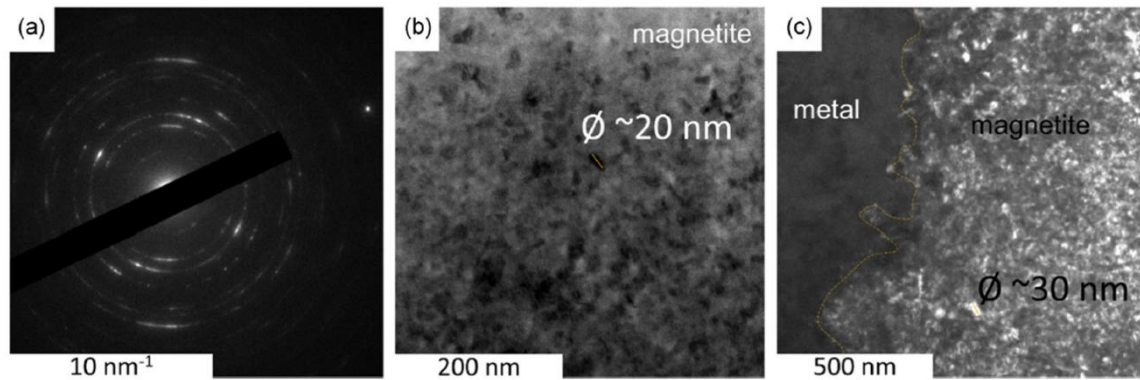
<30 nm diameter. Moreover, TEM acquisitions performed at the M/CPL interface indicate that the oxide layer is compact, nonporous at nanoscale and adherent to the metal (Figure 4c)

### 3.3 | Characterization of the eCP

The external CPL appears darker (in BSE mode) than the oxide layer (Figure 5), suggesting the presence of lighter elements. Besides, corrosion products seem poorly adherent to the metal and appear porous as they are infiltrated with some resin (in black on Figures 1 and 5). They extend from 40 to 60  $\mu\text{m}$  in the clay matrix. EDS



**FIGURE 2** Scanning electron microscope micrographs in secondary electron obtained at the metal/corrosion product layer interfaces evidencing different oxide layer thicknesses on P285NH (a,c) and Armco (b,d). The white lines delimit the inner corrosion product layer (iCP) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



**FIGURE 4** Electron diffraction pattern associated with the magnetite from Armco (a) and transmission electron microscopy images of the magnetite strip: P285NH (b) and Armco (c). The yellow line delimit the metal/oxide interface

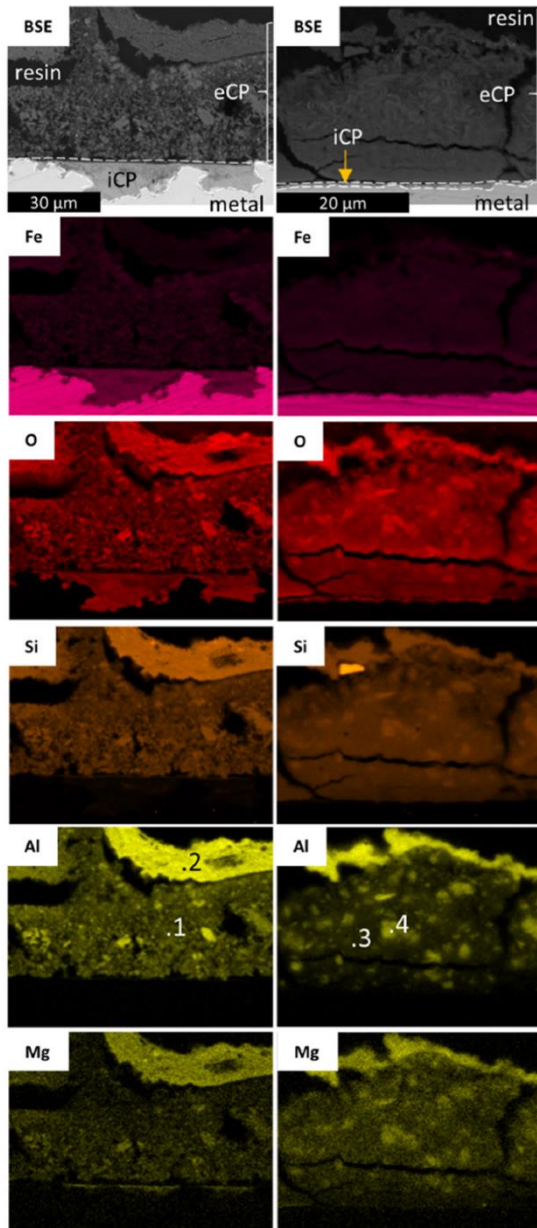
measurements (Figure 5 and Table 5) show the presence of mainly Fe and Si containing phase, associated with O, Al, and Mg. Interestingly, in the eCP layers of both samples, two Fe–Si–O-rich phases with distinct compositions are identified. First, homogeneous concentrations of Fe (17 at%) and Si (18 at%), with Al (10 at%) and Mg (1–1.5 at%) are compatible to the presence of trioctahedral phyllosilicate corresponding to the serpentine group<sup>[26]</sup> (see points 1 and 3 for P285NH and Armco, respectively). Second, phases with Si content (21 at%) higher than Fe (5–6 at%) with Al (7 at%) and Mg (1–2 at%) suggest the presence of smectite type minerals (points 2 and 4 for P285NH and Armco, respectively).<sup>[27]</sup> Due to the weak Raman scattering of these phases, their investigation by Raman spectroscopy was not possible.<sup>[3]</sup> Hence, high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was used. HR-TEM micrographs revealed foliated aggregates (Figure 6), compatible with the morphology of phyllosilicate particles.<sup>[28]</sup> In both eCP, HR-TEM analyses reveal characteristic  $d_{001}$  distances of 13 (Figure 6a,b) and 7.3 Å (Figure 6c,d), compatible with hydrated smectite and serpentine, respectively.<sup>[29–34]</sup>

**TABLE 4** Interplanar distance ( $d$ ) of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  extracted from the diffraction pattern of Figure 4a

$d_{hkl}$ (Å)
4.9
3.0
2.6
2.1
1.7
1.6
1.5

To assess the local crystallochemical organization of the Fe–Si–O-rich phases, and to narrow the iron silicate identification, STXM spectra were collected at the Si K-edge. Reference spectra of MX80 bentonite, montmorillonite, and quartz were collected to discriminate iron silicate formed in the present study and silicates from MX80 bentonite (Figure 7a). Two different spectra were obtained in the eCP of both samples, that is, for P285NH and Armco (Figure 7b,c). The first spectrum (Figure 7b) presents a major peak at 1,846.0 eV (peak A), an oscillation at 1,856.3 eV (C), and an additional broad band at 1,861.9 eV (D). The second spectrum (Figure 7c) also displays the A and D contributions at 1,846.0 and 1,861.9 eV, respectively, but presents an intense additional shoulder at 1,851.4 eV (peak B) and a smaller oscillation at the C position at 1,856.6 eV. Note that for the two different spectra, the major peak (A) and the broad band (D) correspond to the Si fourfold, coordinated by O and the contribution of neighboring O, respectively.<sup>[35,36]</sup> The spectrum on Figure 7a is qualitatively compared with the Si K-edge spectra database collected by Carrière et al.<sup>[22]</sup> The presence of the A, C, and D contributions identifies the smectite group (excepting saponites), and excludes chlorites, mica, and serpentines-kaolinites.<sup>[7,22]</sup> The qualitative approach conducted on the second spectrum (Figure 7c) excludes the smectites and the chlorites group, and can promote serpentine group.

Then, these two experimental spectra were decomposed by a linear regression using the reference spectra of selected minerals. The best fits (Figure 7b and Table 6) are obtained with the combination of only two reference phases: about 90% of Garfield nontronite, an Fe(III)-rich smectite, and 10% of amorphous  $\text{SiO}_2$ . The good quality of the fit is attested with  $R^2 = 0.99$  and  $\chi^2 = 0.01$ . Note that the amorphous contribution generated by the amorphization of each face of the FIB foils, during



**FIGURE 5** Scanning electron microscope micrographs in backscattered electron and energy-dispersive X-ray spectroscopy chemical mapping of the corrosion layer on P285NH (left) and Armco (right). The white lines delimit the inner corrosion product layer (iCP) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

thinning process,<sup>[3,37]</sup> is not the only feature to explain this amorphous part. Indeed the Si:Fe:Al ratio impacts the nontronite crystallinity.<sup>[38,39]</sup> Regarding the other spectra collected in the eCP layer of P285NH and Armco (Figure 7c), no satisfactory spectral decomposition was

**TABLE 5** Chemical composition of region of interest (RoI) identified in Figure 5 for P285NH (1 and 2) and Armco (3 and 4), at%

RoI	.1	.2	.3	.4
O	56	61	60	66
Si	18	21	18	21
Fe	17	5	17	6
Al	7	10	4	7
Mg	1	1.5	1	1
Na	1	1.5	n.d.	1

obtained. Although, it may be a serpentine (SEM, TEM analyzes), no phase from the database can be associated to the experimental spectra. In conclusion, two independent analytical techniques demonstrate that the whole eCP layers of P285NH and Armco consist of precipitated Fe–Si–O phases identified as smectite (assimilated to nontronite) and serpentine.

## 4 | DISCUSSION

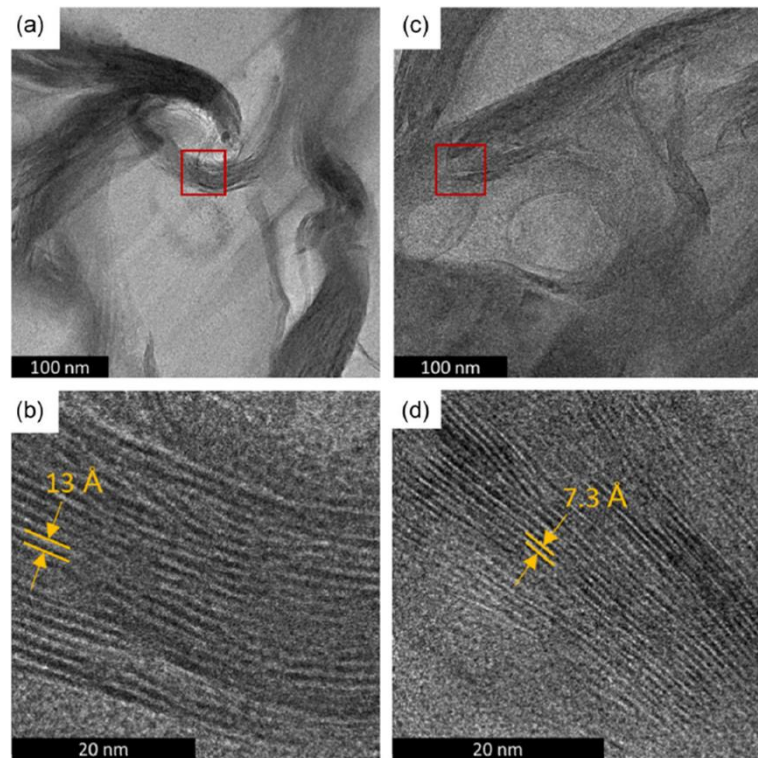
To summarize the experiments and results, two metallic substrates, a ferritic–pearlitic steel (P285NH) and a pure ferrite (Armco) were corroded during 720 hr in MX80 bentonite medium with a synthetic water simulating the Cox pore water in equilibria with argillite. Carbonate species were not added to the experiment to study the silicate contribution in the corrosion processes. Due to their absence, the experiment is made without pH buffer, which could also affect the silicate contribution. As there is no pH buffer, the pH of the solution depends on the pH of H<sub>2</sub>O, which varies with the temperature. At 120°C, the pH of a Fe–H<sub>2</sub>O system is expected to be around 5.95.<sup>[40]</sup>

The CPL cross-sections of both samples were characterized with a multiscale analytical methodology that revealed similar corrosion facies made of a bilayer structure. The inner layer is made of a compact and continuous oxide layer, which is adherent to the metallic substrate. The external one, made of iron-rich phyllosilicates, is porous and not adherent to the inner layer. A schematic illustration of the CPL morphology and structure is presented in Figure 8 depending on the metal microstructure.

### 4.1 | iCP: Magnetite

Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was identified by Raman spectroscopy in contact with both metallic surfaces. The oxide is

**FIGURE 6** High-resolution transmission electron microscopy micrographs obtained on P285NH sample in external corrosion product (eCP); (b) and (d) correspond to zoom obtained on (a) and (c), respectively [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



present as a continuous layer of several hundreds of nanometers to, locally, up to 25  $\mu\text{m}$  around the metallic substrate. The oxide layer appears adherent to the metal, nanocrystallized, compact with no visible porosity even at nanoscale. The metal microstructure does not influence the nature, crystallinity, and compactness of the iCP.

The magnetite layer morphology differs in P285NH and Armco samples. For P285NH, Figure 2c clearly shows that local penetrations in the metal are observed through pearlite grains; although not all of the pearlite grains are associated with such penetrations. This suggests the presence of local galvanic coupling on pearlite grains on the sample.<sup>[41]</sup> For some pearlite grains, coupling occurs between the ferrite lamellas and the cementite lamellas as both components are electrical conductors. Ferrite from pearlite grains is oxidized while cementite acts as a cathode where water reduction can occur, promoting an enhanced corrosion current.<sup>[42]</sup> Thus, cementite runs as a cathodic site and the consequence is the heterogeneous thickness of the magnetite layer.

For Armco, some local penetrations are also present but are significantly rarest (maximum three per cross-section of diameter 2.5 cm). These later can be related either to the metal microstructure or to stochastic effects of the corrosion propagation. To conclude, the metal

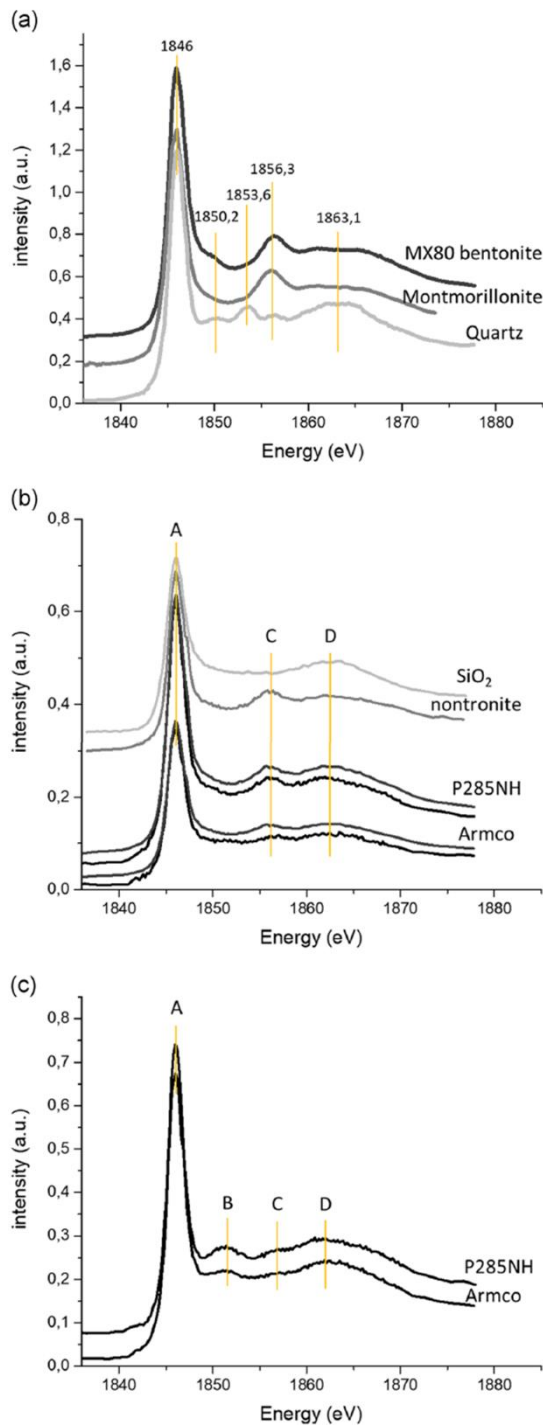
microstructure influences the morphology and thickness of the iCP. The presence of pearlite in the metal microstructure favors local penetration and heterogeneous thickness of the iCP.

The presence of magnetite at the M/CPL interface was already demonstrated in several studies of steel corrosion in Cox medium<sup>[3-5,7,9,13]</sup> as well as in MX80 silicate environment media.<sup>[11,12]</sup> In the literature, when studied at a nanoscale, the oxide layer appears with thickness ranging from several dozen to several hundred of nanometers.<sup>[43]</sup>

Two hypotheses can be considered for magnetite formation. The first one assumes that magnetite formation occurs by coprecipitation of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  either directly<sup>[44]</sup> or by Schikorr reaction.<sup>[45]</sup> Magnetite would then form on the surface of the metal. However,  $E$ -pH diagram of Fe- $\text{H}_2\text{O}$  system shows that between 100°C and 150°C, at pH < 6, magnetite is not stable.<sup>[46]</sup> Note that these diagrams do not include local pH variation around the metallic samples.

The second one assumes that the oxide layer grows to the detriment of metal by solid-state diffusion of oxygen as stated in the PDM and DPCM model.<sup>[47,48]</sup> With this hypothesis, the formation of the oxide layer is linked to a steel passive layer growth.<sup>[15]</sup> The higher oxide thickness measured in this experiment compared with





**FIGURE 7** X-ray absorption near edge structure Si K-edge reference spectra obtained on MX80 bentonite, montmorillonite, quartz (a) and experimental spectra (black) acquired on the external corrosion product of P285NH and Armco (b and c) with associated fit, nontronite and amorphous SiO<sub>2</sub> (gray) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

simulation<sup>[15]</sup> and other experimental studies<sup>[43,49]</sup> may be linked to the slow kinetics of montmorillonite dissolution,<sup>[50]</sup> which gives time for magnetite to grow.

In corrosion modeling, the sum of the anodic and cathodic current must be null ( $j_e + j_{Fe^{III}} + j_{VO} = 0$ ). This is the coupled current condition at the  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface (Figure 9b). In presence of pearlite grains, cementite is known as preferential cathodic sites, that is, the kinetic constant of water reduction on cementite is higher than on magnetite.<sup>[51]</sup> Then, electron current runs through cementite since the water reduction at the cementite/H<sub>2</sub>O interface is faster than at the magnetite/H<sub>2</sub>O interface (Figure 9a). Thus, the coupled current condition is no more fulfilled at the  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface. These preferential cathodic paths will activate the oxidation of the  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface between the cementite lamellas. This induce heterogeneous corrosion. In presence of pearlite grains, corrosion of  $\alpha$ -Fe runs like in «anodic potentiostatic mode» (anodic enhancement) since all or a major part of the electronic current does not cross the magnetite layer. Thus, the electrochemical condition (coupled current equation) at the  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface is not the same with and without cementite in the metal microstructure.

Whatever the formation process, in liquid<sup>[44]</sup> or in solid state,<sup>[52]</sup> the magnetite grains crystallinity is not affected by this corrosion mechanism. As no porosity was observed on the oxide layer at nanoscale, its water permeability can be questioned as well as its impact on the corrosion rate.

## 4.2 | eCP: Fe-rich phyllosilicate

For Armco and P285NH, the eCP differs from the iCP by the presence of Si. Up to the magnetite layer, a diffuse, heterogeneous and very porous area containing iron-rich silicate is observed on SEM-EDS images. The comparison between X-ray absorption near edge structure reference spectra of MX80 bentonite, montmorillonite, and quartz (Figure 7a) with spectrum acquired around the metallic sample shows spectral differences. Thereby, phases observed in the eCP correspond to the transformation of MX80 bentonite from the environment that have incorporated iron ions to form iron-rich phyllosilicate: nontronite-like smectite and serpentine type.

**TABLE 6** Bestfit parameters for the linear regression performed on X-ray absorption near edge structure Si K-edge spectrum

Sample	Contribution for linear regression	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
P285NH	89% Nontronite + 11% SiO <sub>2</sub>	0.99	0.01
Armco	93% Nontronite + 7% SiO <sub>2</sub>	0.99	0.01

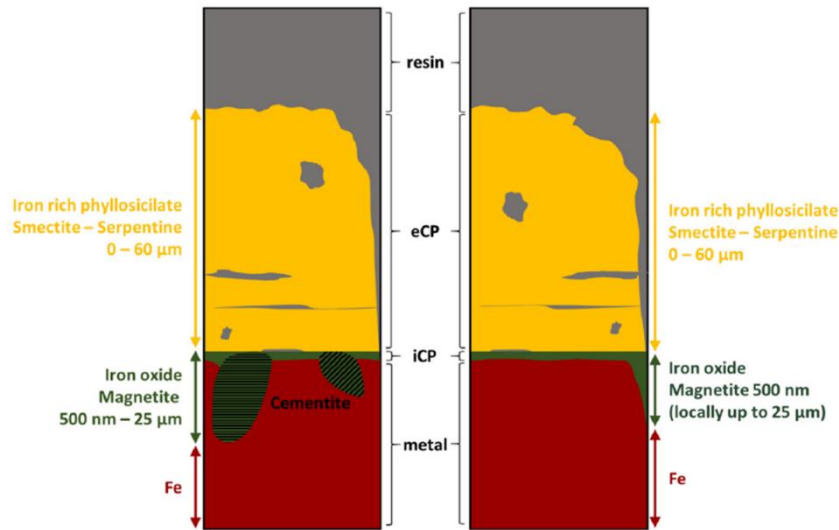


FIGURE 8 Schematic representation of the iron-clay corrosion interface after 720 hr at 120°C for P285NH (left) and Armco (right) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

Phyllosilicate formation depends on geochemical parameters such as (but not limited to) temperature, pressure, pH, oxic/anoxic medium, and Fe/clay ratio. Serpentine and/or smectite formation was already observed in steel/clay interaction experiments.<sup>[3,5,31,38,53-56]</sup> Literature suggests a competition between these two groups. For example, Wyoming bentonite aging for several months in contact with iron up to 150°C under neutral pH, resulted in the formation of serpentines for an iron/clay mass ratio > 0.5.<sup>[31]</sup> However, for a mass ratio equals to 0.1, and/or under alkaline conditions (pH 10-12), smectite were identified. Other results, obtained with an iron/clay mass ratio higher than 0.2 at 80°C in presence of FoCa7

bentonite, likewise hinted at smectite transformation to serpentines.<sup>[55]</sup> Indeed, natural or synthetic smectites (nontronite in particular) are preferentially formed at lower temperatures, neutral pH in reducing conditions<sup>[22,38,56,57]</sup>, and are destabilized above 80°C.<sup>[54,58,59]</sup> Furthermore, their destabilization was systematically observed for pH < 7 at 80°C, in Fe/clay ratio equals to 1.<sup>[18]</sup> However, whatever the amount/nature of precipitated phyllosilicate, the formation of such family of phases leads to a local pH decrease.<sup>[60-62]</sup> Hence, the following of the three parameters: temperature, pH, and Fe/clay ratio control smectite/serpentine transformation. In the present study, both serpentine and smectite neoformation were identified in P285NH and Armco.

The thickness of the iCP as well as the porosity and poorly adherent properties of the eCP contrast with experiments where the corrosion environment contain carbonate competing with silicate. Indeed, in these studies, it seems that Si-rich phases form closer to the metal interface than Fe carbonate, such as siderite or chukanovite, which could explain their compactness.<sup>[3-5,7,10]</sup> The absence of carbonate in the environment precludes the formation of a carbonate layer such as siderite that could tend to favor the formation of a fully compact CPL from the early stages of corrosion.

Smectite is a swelling clay,<sup>[63]</sup> which could influence ion exchange. After a 720hr experiment, due to its porous and poorly adherent properties, smectite would not influence diffusion processes. The oxide inner layer seems compact and adherent to the metal, which may have an

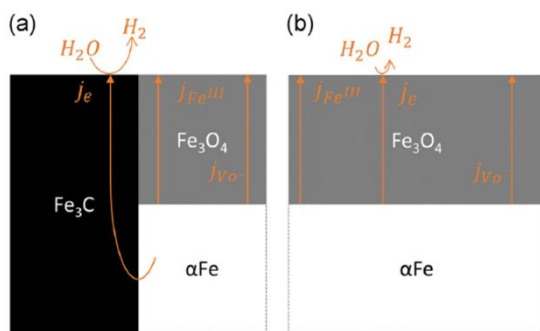


FIGURE 9 Schematic representation of the diffusion process with (a) and without (b) cementite with  $j$  the current of electron  $e$ ,  $Fe^{III}$  and oxygen vacancy  $vo^-$  [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

impact on the corrosion mechanism. Further analysis of these corrosion products, for example, a D<sub>2</sub>O immersion,<sup>[64]</sup> may help to better identify their properties in light of diffusion processes, specifically for the magnetite layer.

## 5 | CONCLUSION

In this study, the CPL formed at the interface of two metallic substrates in contact with MX80 bentonite was characterized at the microscale and nanoscale. The CPL is made of a magnetite-rich iCP and a Fe-rich phyllosilicate-rich eCP for both substrates. The metal microstructure has an impact only on the iCP morphology.

The magnetite layer appears continuous with 500 nm average thickness and variations of thickness up to 25 µm related to metal microstructures, in particular with pearlite grains for P285NH. Its polycrystalline nature was highlighted with nanometric grains diameters. The magnetite layer is compact, nonporous at nanoscale and adherent to the metal. Several hypotheses on its formation were discussed.

Moreover, two types of Fe-rich phyllosilicates coexist in a porous and poorly adherent eCP: smectite (nontronite type) and serpentine. Smectite is swelling clay that could reduce the diffusion processes between iron and its environment. However, after a 720hr experiment, the eCP morphology may enable easy ionic flux from the environment to steel.

The morphology of the CPL is modified compared to CPL that is formed in presence of carbonate/silicate competition, probably because of the absence of carbonate buffer and iron carbonate formation. The presence of carbonate leads to a more compact CPL around the metallic substrate, which may help to reduce the interaction between steel and its environment from the early stages of corrosion. However, this silicate environment favors the magnetite growth. Further study of the CPL water permeability would evidence the impact of these phases on the ionic exchanges between steel and the corrosion environment.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study was partially supported by the ANR funding "Investissements d'avenir" ANR-11-EQPX-0020 (Equipex GENESIS), by the Fonds Européen de Développement Régional, and by the Région Basse-Normandie. The Canadian light source is supported by NSERC, CIHR, NRC, the Province of Saskatchewan, WEDC, and the University of Saskatchewan.

## ORCID

Hélène Lotz  <http://orcid.org/0000-0002-9372-8695>

Charly Carrière  <http://orcid.org/0000-0002-1796-7539>

Michel L. Schlegel  <http://orcid.org/0000-0002-8704-5038>

## REFERENCES

- [1] ANDRA report, 2015.
- [2] ANDRA report, 2005.
- [3] M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour, *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 2619.
- [4] M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1503.
- [5] M. L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, M. Chorro, *Appl. Geochem.* **2014**, *51*, 1.
- [6] P. Le Pape, C. Rivard, M. Pelletier, I. Bihannic, R. Gley, S. Mathieu, L. Salsi, S. Migot, O. Barres, F. Villières, N. Michau, *Appl. Geochem.* **2015**, *61*, 62.
- [7] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, C. Blanc, E. Foy, N. Trcera, A. Romaine, *Corr. Sci.* **2016**, *109*, 126.
- [8] S. Necib, Y. Linard, D. Crusset, N. Michau, S. Daumas, E. Burger, A. Romaine, M. L. Schlegel, *Cor. Sci.* **2016**, *111*, 242.
- [9] F. Bourdelle, R. Mosser-Ruck, L. Truche, C. Lorgeoux, I. Pignatelli, N. Michau, *Chem. Geol.* **2017**, *466*, 600.
- [10] M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, M. Labat, C. Blanc, E. Foy, Y. Linard, *Corr. Sci.* **2018**, *136*, 70.
- [11] N. R. Smart, A. P. Rance, L. Carlson, L. O. Werme, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *932*, 197.
- [12] L. Carlson, O. Karnland, V. M. Oversby, A. P. Rance, N. R. Smart, M. Snellman, M. Vähänen, L. O. Werme, *Phys. Chem. Earth* **2007**, *32*, 334.
- [13] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet, *Phys. Chem. Earth* **2007**, *32*, 346.
- [14] G. Montes-H, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, N. Michau, *Appl. Clay Sci.* **2005**, *30*, 181.
- [15] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, J. Fuhrmann, E. Hoarau, R. Touzani, *J. Comput. Phys.* **2012**, *231*, 6213.
- [16] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, *Corr. Sci.* **2018**, *142*, 312.
- [17] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, *Andra Report CGRPASC M 150029* **2015**.
- [18] S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, A. Plançon, *Clays Clay Miner.* **2005**, *53*, 597.
- [19] B. Lanson, S. Lantenois, P. A. van Aken, A. Bauer, A. Plançon, *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 864.
- [20] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villières, *Clays Clay Miner.* **2015**, *63*, 290.
- [21] E. C. Gaucher, C. Tournassat, F. J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 6470.
- [22] C. Carrière, P. Dillmann, E. Foy, D. Neff, J. J. Dynes, Y. Linard, N. Michau, C. Martin, *Corr. Sci.* **2019**, *158*, 108104.
- [23] P. Dillmann, S. Gin, D. Neff, L. Gentaz, D. Rebiscoul, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, *172*, 287.
- [24] C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L. J. Michot, F. Villières, N. Michau, *Phys. Chem. Miner.* **2013**, *40*, 115.

- [25] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
- [26] M. L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, *Appl. Geochem.* **2016**, *70*, 27.
- [27] M. L. Schegel, M. Sennour, C. Carrière, F. Martin, M. Fenart, J. Varlet, C. Blanc, P. Dillmann, D. Neff, J. J. Dynes, *EURO-CORR'17*, Prague, Czech Republic **2017**, p. 1.
- [28] O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau, A. Baronnet, *Eur. J. Mineral.* **1994**, *6*, 99.
- [29] H. Changela, J. Bridges, *Meteorit. Planet. Sci.* **2010**, *45*, 1847.
- [30] D. M. Moore, J. Hower, *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*, 379.
- [31] R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, D. Guillaume, D. Charpentier, D. Rousset, O. Barres, N. Michau, *Clays Clay Miner.* **2010**, *58*, 280.
- [32] C. Carrière, F. Mercier, M. Bouttemy, E. Foy, X. Crozes, A. Etcheberry, D. Neff, I. Monnet, P. Dillmann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2019**, *235*, 51.
- [33] L. J. Hicks, J. C. Bridges, S. J. Gurman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *136*, 194.
- [34] F. J. Huertas, S. Fiore, J. Linares, *Clay Miner.* **2004**, *39*, 423.
- [35] D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng, *Phys. Chem. Miner.* **1995**, *22*, 115.
- [36] G. de Combarieu, M. L. Schlegel, D. Neff, E. Foy, D. Vantelon, P. Barboux, S. Gin, *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 65.
- [37] L. A. Giannuzzi, R. Geurts, J. Ringnalda, *Microsc. Microanal.* **2005**, *11*, 828.
- [38] V. C. Farmer, G. S. R. Krishnamurti, P. M. Huang, *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 561.
- [39] V. C. Farmer, D. G. Lumsdon, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 3331.
- [40] R. E. Mesmer, W. L. Marshall, D. A. Palmer, J. M. Simonson, H. F. Holmes, *J. Solution Chem.* **1988**, *17*, 699.
- [41] J.-L. Crolet, N. Thevenot, S. Nestic, *Corrosion* **1998**, *54*, 194.
- [42] S. Papavinasam, *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, Gulf Professional Publishing, Boston, MA **2014**.
- [43] Y. Leon, P. Dillmann, D. Neff, M. L. Schlegel, E. Foy, J. J. Dynes, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 20101.
- [44] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064.
- [45] V. G. Schikorr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *35*, 33.
- [46] J. Chivot, *Collection Science Et Technique*, ANDRA, France **2004**.
- [47] D. D. Macdonald, M. Urquidimacdonald, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2395.
- [48] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4451.
- [49] Y. Leon, M. Saheb, E. Drouet, D. Neff, E. Foy, E. Leroy, J. J. Dynes, P. Dillmann, *Corros. Sci.* **2014**, *88*, 23.
- [50] O. Bildstein, L. Trotignon, M. Perronnet, M. Jullien, *Phys. Chem. Earth* **2006**, *31*, 618.
- [51] A. C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 392.
- [52] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M. C. Lafont, D. Monceau, *Oxid. Met.* **2010**, *73*, 139.
- [53] C. Rivard, M. Pelletier, N. Michau, A. Razafitianamaharavo, I. Bihannic, M. Abdelmoula, J. Ghanbaja, F. Villières, *Am. Mineral.* **2013**, *98*, 163.
- [54] I. Pignatelli, E. Mugnaioli, J. Hybler, R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, N. Michau, *Clays Clay Miner.* **2013**, *61*, 277.
- [55] M. Perronnet, M. Jullien, F. Villières, J. Raynal, D. Bonnin, G. Bruno, *Appl. Clay Sci.* **2008**, *38*, 187.
- [56] R. B. Merola, E. D. Fournier, M. M. McGuire, *Langmuir* **2007**, *23*, 1223.
- [57] H. Harder, *Chem. Geol.* **1976**, *18*, 169.
- [58] J. C. Wilson, S. Benbow, H. Sasamoto, D. Savage, C. Watson, *Appl. Geochem.* **2015**, *61*, 10.
- [59] I. Pignatelli, F. Bourdelle, D. Bartier, R. Mosser-Ruck, L. Truche, E. Mugnaioli, N. Michau, *Chem. Geol.* **2014**, *387*, 1.
- [60] J. C. Fernández-Caliani, E. Crespo, M. Rodas, J. F. Barrenechea, F. J. Luque, *Clays Clay Miner.* **2004**, *52*, 106.
- [61] S. Hillier, B. Velde, *Clay Miner.* **1992**, *27*, 475.
- [62] B. M. J. Thien, N. Godon, A. Ballesterero, S. Gin, A. Ayrat, *J. Nucl. Mater.* **2012**, *427*, 297.
- [63] D. A. Laird, *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34*, 74.
- [64] M. Saheb, P. Berger, L. Raimbault, D. Neff, P. Dillmann, *J. Nucl. Mater.* **2012**, *423*, 61.

**How to cite this article:** Lotz H, Carrière C, Bataillon C, et al. Investigation of steel corrosion in MX80 bentonite at 120°C. *Materials and Corrosion.* 2020;1–11.

<https://doi.org/10.1002/maco.202011777>



# **Chapitre 4 : Morphologie et nature des couches de produits de corrosion**

Les échantillons présentés dans cette partie ont été mis en corrosion en autoclave pendant 1 et 3 mois à 120°C. La solution synthétique de ces expériences est anoxique et de composition représentative de l'eau porale du Cox en équilibre avec les espèces argileuses. L'objectif de ce chapitre est de présenter une caractérisation morphologique, chimique et structurale de l'ensemble des couches de produits de corrosion à des échelles micrométrique et nanométrique. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à la caractérisation structurale du faciès de corrosion après un mois de corrosion et la seconde à l'évolution du faciès de corrosion après trois mois de corrosion. La caractérisation du faciès de corrosion se fait à l'échelle micrométrique pour l'étude de la morphologie et de la nature des phases. La caractérisation plus fine de la présence d'oxyde de fer, se fait à l'échelle nanométrique. Le comportement à la corrosion des deux nuances d'acier, ferrito-perlitique (P285NH) et ferritique (Armco), est comparé à chaque étape de la caractérisation multi-échelle.

## 1. Faciès de corrosion après un mois d'immersion

### 1.1. Morphologie de surface des aciers

Avant toute préparation des échantillons corrodés en coupe transversale, la surface corrodée des deux nuances d'acier a été caractérisée pour mettre en évidence la morphologie des CPC. Des images MEB en électrons secondaires acquises sur la surface des échantillons P285NH et Armco sont présentées en Figure 1.

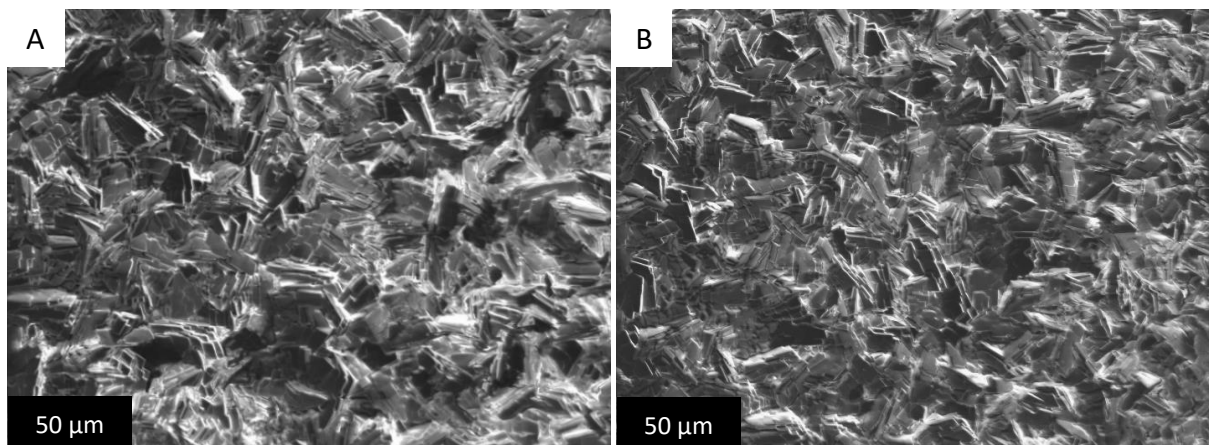


Figure 1- Morphologie de la surface des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 1 mois. Images MEB en électrons secondaires.

Le substrat métallique n'est pas visible : la surface est entièrement recouverte d'une accumulation de feuillets de taille régulière, et ceci pour les deux échantillons. La morphologie de surface des échantillons corrodés P285NH et Armco semble donc similaire.

## 1.2. Caractérisation en coupe transversale

### 1.2.1. Echelle micrométrique

La morphologie des CPC a été mise en évidence par microscopie optique à partir des coupes transversales des deux échantillons. Les micrographies optiques acquises sur des coupes transversales des échantillons P285NH et Armco sont présentées sur la Figure 2.

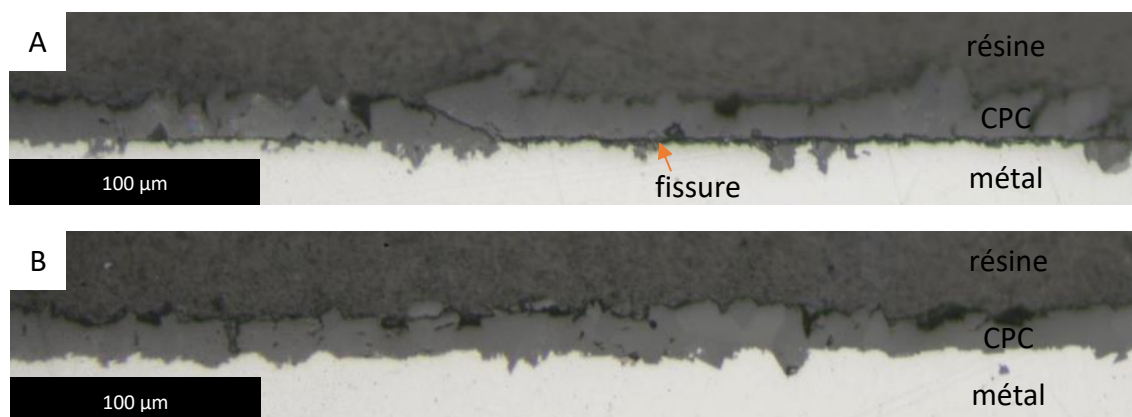


Figure 2- Morphologie générale des coupes transversales des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 1 mois. Microscopie optique.

Pour l'échantillon P285NH (Figure 2A), les CPC sont presque complètement détachées du métal puisqu'une fissure comblée par de la résine apparaît très régulièrement le long de l'interface M/CPC. En comparaison, pour l'échantillon Armco, les CPC (Figure 2B) adhèrent bien au métal à cette échelle d'observation.

L'épaisseur des CPC a été évaluée en mesurant leur épaisseur du métal jusqu'à la résine. L'ensemble des mesures est présenté sur la Figure 3.

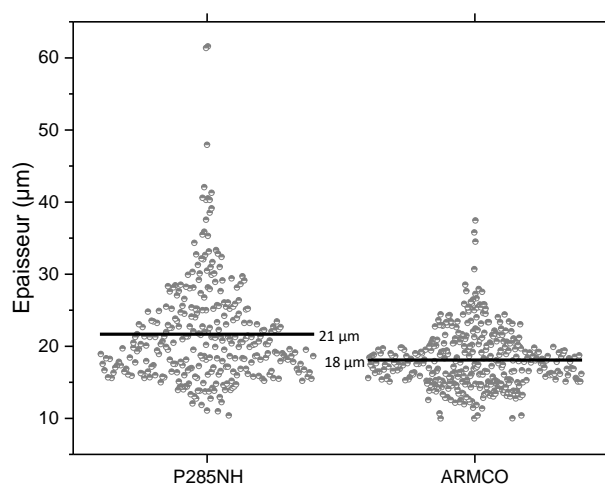


Figure 3- Epaisseurs mesurées des CPC pour chaque nuance d'acier. Le trait noir correspond à la moyenne des valeurs mesurées (P285NH : 311 mesures sur 56 images, Armco : 383 mesures sur 54 images MEB acquises en BSE)



Pour l'échantillon P285NH, les épaisseurs mesurées vont de 10 à 60  $\mu\text{m}$  (valeur moyenne à 21  $\mu\text{m}$ ) tandis que pour l'échantillon Armco, elles s'étendent de 10 à 37  $\mu\text{m}$  (valeur moyenne à 18  $\mu\text{m}$ ). L'épaisseur des CPC pour l'échantillon P285NH apparaît plus hétérogène que pour l'échantillon Armco avec quelques mesures allant jusqu'à 60  $\mu\text{m}$  contre 37  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Armco.

Pour identifier les différents contrastes de phases présents dans les CPC, celles-ci ont été observées au MEB en électrons rétrodiffusés. Deux images MEB représentatives pour chacun des échantillons P285NH et Armco sont présentées en Figure 4. Sur chacune des images, le métal se situe en bas, les CPC au milieu et la résine au-dessus.

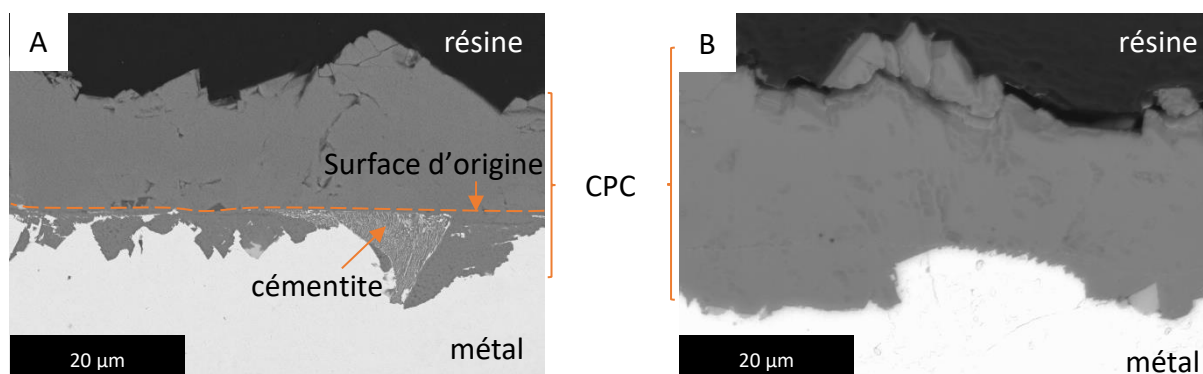


Figure 4- Observation sur coupes transversales des CPC des échantillons P285NH (A) et Armco (B). Images MEB en électrons rétrodiffusés.

Pour l'échantillon P285NH (Figure 4A), la CPC est majoritairement grise avec une intensité homogène. Des îlots gris clair de taille micrométrique sont visibles à l'interface M/CPC. Des liserés blancs sont présents dans la partie interne des CPC. Ces derniers sont caractéristiques des lamelles de cémentite présentes dans la matrice métallique d'origine. Ces lamelles permettent de localiser la surface d'origine du métal avant l'expérience. Ainsi, elles définissent l'interface entre la partie des CPC qui correspond à la corrosion du métal et la partie des CPC qui correspond au relargage du fer.

Dans la suite du chapitre, nous définirons donc : **PCi** comme les produits de corrosion localisés en partie interne des CPC sous la surface d'origine et **PCe** comme les produits de corrosion localisés en partie externe au-dessus de la surface d'origine.

Pour l'échantillon Armco (Figure 4B), la CPC présente des similitudes avec celle de l'échantillon P285NH. La matrice principale est grise, d'intensité homogène, et des îlots gris clair de taille micrométrique sont présents à l'interface M/CPC.

Les observations par MEB de la morphologie des CPC ont été complétées par l'acquisition de cartographies chimiques en EDS. Les résultats sont présentés en Figure 5.

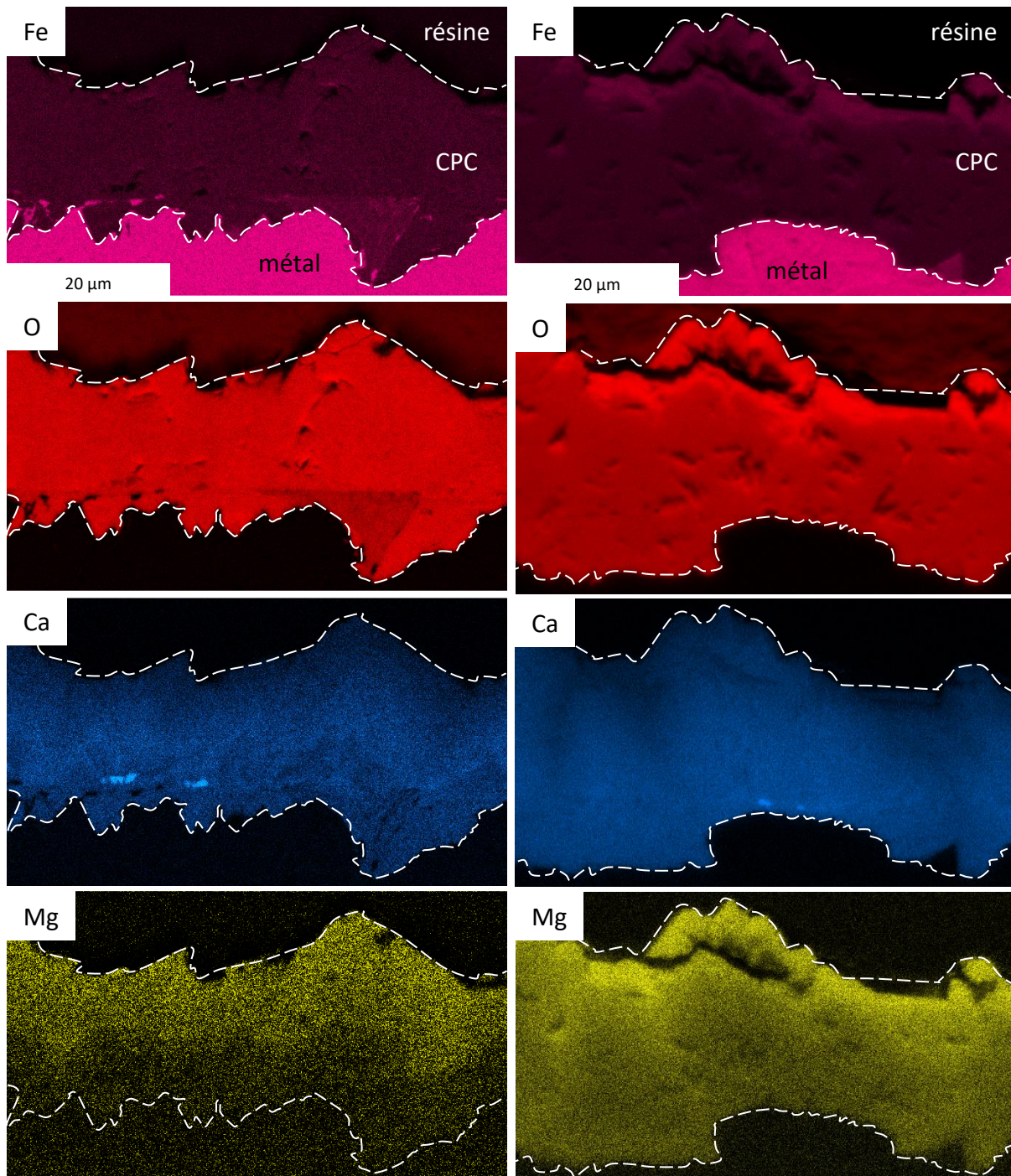


Figure 5- Cartographies élémentaires des CPC des échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite) corrodés pendant 1 mois. MEB-EDS.

Pour l'échantillon P285NH, les cartographies du fer, de l'oxygène et du calcium confirment l'homogénéité de la matrice grise de produits de corrosion à cette échelle d'observation. La composition en fer, oxygène et calcium dans la matrice grise est homogène, avec des teneurs de 48, 40 et 10 %<sub>m</sub>, respectivement. La cartographie du magnésium indique une proportion légèrement plus faible de cet élément dans la partie interne de la CPC par rapport à la partie externe. La quantité de magnésium dans la partie interne est de 0,5 %<sub>m</sub> contre 1 %<sub>m</sub> dans la partie externe. Des îlots micrométriques enrichis en calcium sont présents à l'extrémité inférieure de la partie externe de la

CPC, au-dessus de la surface d'origine, avec une composition de 58 %<sub>m</sub> d'oxygène, 38 %<sub>m</sub> de calcium et 4 %<sub>m</sub> de fer. A l'extrémité supérieure des PCI, dans la zone interne délimitée par la présence de cémentite, quelques îlots dont l'intensité sur la cartographie du Fe est similaire à celle de la partie métallique suggère des îlots de métal non corrodés. Dans la partie interne des CPC, les lamelles de cémentite se distinguent de la matrice grise par une proportion plus importante de fer et une absence d'oxygène et de calcium. Enfin à l'interface M/CPC, l'îlots micrométriques gris clair observé sur l'image BSE est quant à lui composé à 75 %<sub>m</sub> de fer et 25 %<sub>m</sub> d'oxygène.

Pour l'échantillon Armco, les observations sur les cartographies chimiques du fer, de l'oxygène et du calcium sont similaires à l'échantillon P285NH. La matrice gris clair présente une composition homogène en fer, oxygène, calcium identique à celle de l'échantillon P285NH (48 %<sub>m</sub>, 40 %<sub>m</sub> et 10 %<sub>m</sub> respectivement). La cartographie du magnésium semble plus homogène que sur l'échantillon P285NH avec une teneur de 1 %<sub>m</sub> dans toute la matrice grise. La cartographie du calcium met en évidence deux îlots submicrométriques contenant du Ca à hauteur de 25 %<sub>m</sub> environ<sup>1</sup> par rapport au reste de la CPC. Enfin comme pour l'échantillon P285NH, les îlots micrométriques plus clairs observés à l'interface M/CPC présentent une proportion plus importante de fer.

Les zones observées au MEB ont été cartographiées par spectroscopie  $\mu$ Raman pour identifier les différentes phases cristallines constitutives de la CPC de chacun des échantillons. Afin de traiter ces données d'imagerie spectrale et de mettre en évidence les différentes informations spectrales contenues dans ce jeu de données, une analyse en composantes principales (ACP) a été appliquée. La PC1 correspondant à la matrice grise est présentée en Figure 6 et Figure 7. La représentation spectrale de la PC1 (Figure 6) met en évidence un pic intense à 1081  $\text{cm}^{-1}$  et un plus faible à 280  $\text{cm}^{-1}$  cohérent avec une structure carbonatée.

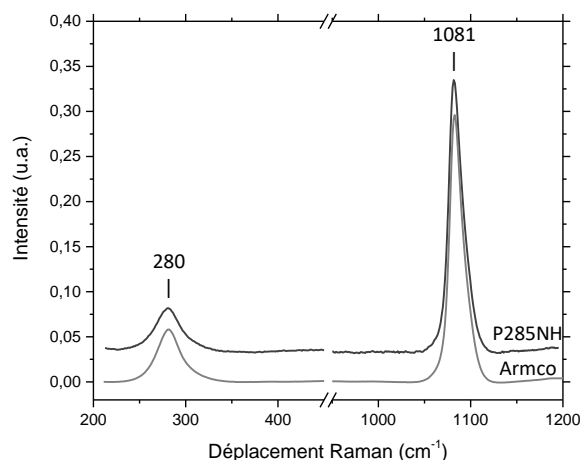


Figure 6- Représentation spectrale de la première composante principale caractéristique de la sidérite. Spectroscopie Raman.

<sup>1</sup> Valeur approximative du fait de la taille inférieure au faisceau des îlots contenant du calcium

Grâce à l'analyse des données chimiques (MEB-EDS) et structurales (spectroscopie  $\mu$ Raman), on peut donc conclure que la matrice principale des CPC pour les échantillons P285NH et Armco est principalement constituée de sidérite riche en Ca et Mg.

Les cartographies des projections de la PC1 dans les CPC des deux échantillons permettent en outre de distinguer deux parties, interne et externe. En effet, la répartition de la projection de la première composante principale (PC1) (Figure 7A et B pour les échantillons P285NH et Armco respectivement) met en avant un signal moins intense en couche interne qu'en externe. Une analyse des données par clustering a été effectuée sur chaque cartographie afin d'obtenir le spectre moyenné correspondant à chacune de ces deux zones. Le résultat est présenté en Figure 7C et D.

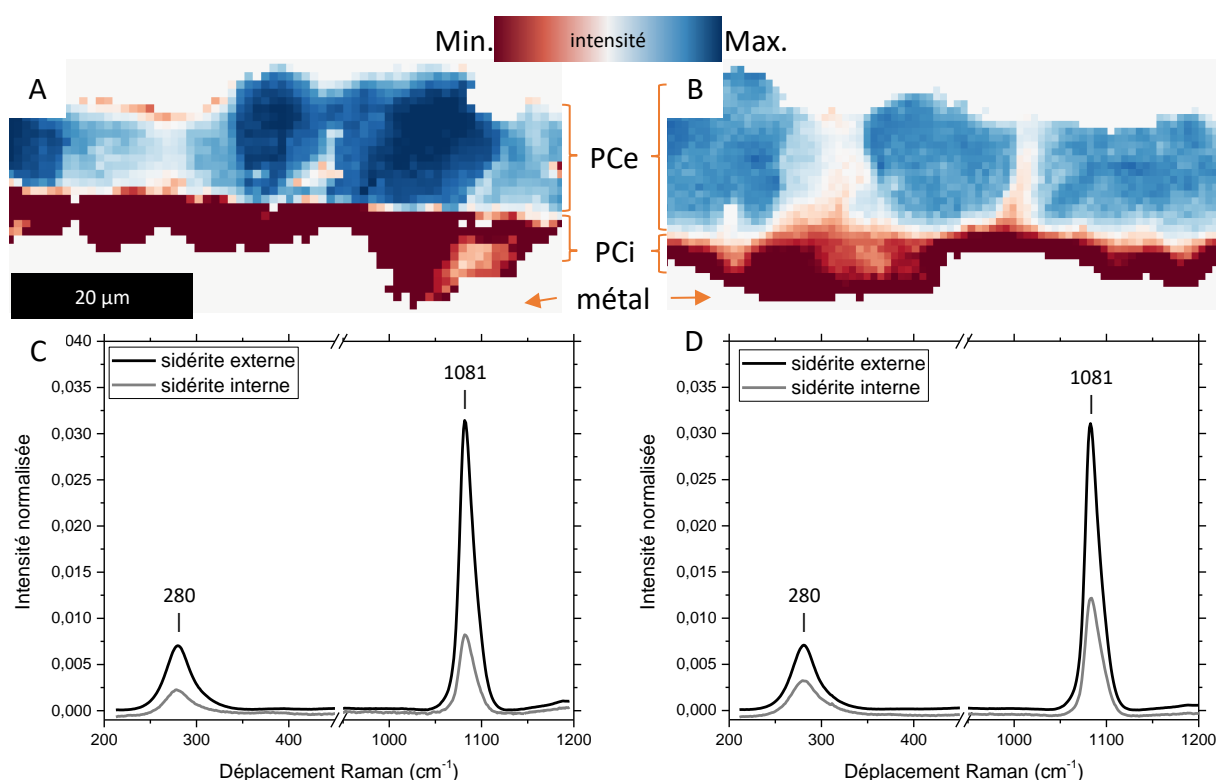


Figure 7- Visualisation de la première composante principale pour P285NH (A) et Armco (B) et spectres moyennés obtenus par clustering dans les couches de sidérite interne et externe. Spectroscopie Raman.

Dans les deux échantillons, le spectre moyen obtenu pour chaque pixel est plus intense dans la couche externe (bleu) que dans la couche interne (rouge). Pour l'échantillon P285NH, cette différence d'intensité entre la couche carbonatée interne et externe correspond également à la localisation de la surface d'origine sur l'image MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 4). Comme les mêmes observations sont effectuées sur l'échantillon Armco à propos des différences d'intensité Raman en interne et en externe, nous considérerons, par la suite, cette limite entre couche interne et couche externe. Comme il sera montré dans la partie discussion, il est proposé que cette limite corresponde également, pour l'échantillon Armco, à la localisation de la surface d'origine.

En ce qui concerne les îlots micrométriques riches en calcium observés précédemment sur les images MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 4), leur signal Raman spécifique n'a pas pu être mis en évidence par l'analyse en composante principale. Compte tenu de leurs compositions chimiques (58 %<sub>m</sub> d'oxygène, 38 %<sub>m</sub> de calcium et 4 %<sub>m</sub> de fer), ils peuvent être identifiés comme de la **calcite riche en fer**. Les îlots de calcite étant plus petits que la résolution du pointé laser d'un micromètre, leur signal doit être vraisemblablement masqué par celui de la sidérite.

La représentation spectrale de la PC3, présentée en Figure 8, présente les bandes Raman à 553 et 675  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

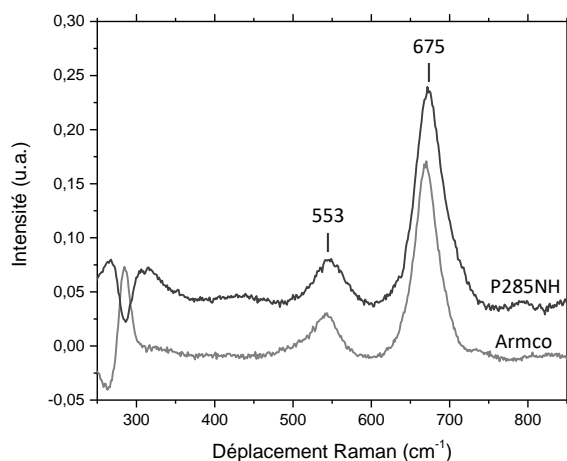


Figure 8- Spectre Raman de la PC3 caractéristique de la magnétite pour les échantillons P285NH et Armco. Spectroscopie Raman.

La distribution de la PC3 sur la zone cartographiée montre que celle-ci s'exprime au niveau des îlots plus clairs de quelques micromètres d'épaisseur situés à l'interface M/CPC pour les deux échantillons, (Figure 9).

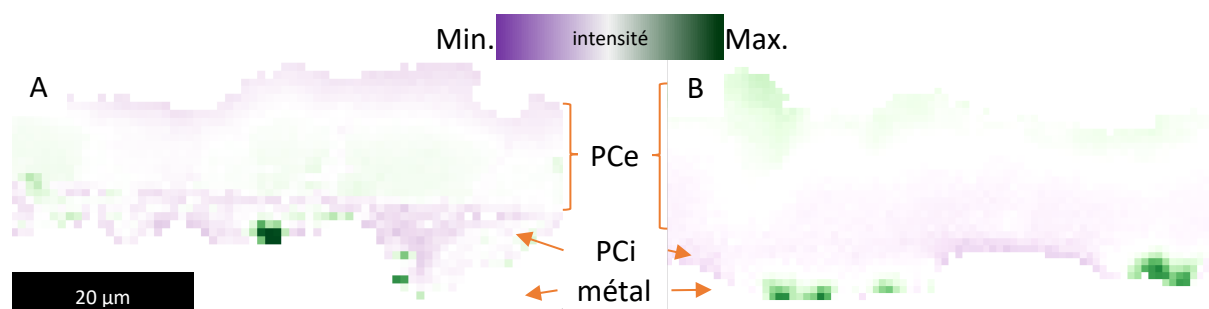


Figure 9- Visualisation de la projection de la troisième composante principale (PC3) pour les échantillons P285NH (A) et Armco (B). Spectroscopie Raman.

Les îlots micrométriques gris clair sur les images en électrons rétrodiffusés observés à l'interface M/CPC correspondent donc à de la magnétite.

Les analyses à l'échelle micrométrique ont donc permis de caractériser la morphologie des CPC pour les échantillons P285NH et Armco. Pour l'échantillon P285NH, l'épaisseur de la CPC est plus hétérogène que pour l'échantillon Armco. Cependant, la valeur moyenne des mesures des épaisseurs des CPC reste similaire entre les deux échantillons (21  $\mu\text{m}$  pour P285NH et 18  $\mu\text{m}$  pour Armco). Pour les deux échantillons, la CPC est composée d'une bicouche de sidérite riche en calcium. La surface d'origine des deux substrats métalliques est localisée à l'interface entre ces deux couches carbonatées. Pour l'échantillon P285NH, la couche interne comporte des inclusions de cémentite provenant de la structure du métal. A l'interface M/CPC, les deux échantillons comportent des îlots micrométriques de magnétite.

### 1.2.2. Echelle nanométrique

L'identification d'oxyde de fer de type magnétite à l'interface M/CPC dans la partie précédente renvoie à la problématique de la présence d'une couche d'oxyde passivante. La présence de magnétite a donc été investiguée à l'échelle nanométrique en MET et STXM/XANES afin d'en caractériser sa morphologie (continuité, épaisseur minimale).

A l'échelle nanométrique, les échantillons P285NH et Armco ont été caractérisés à partir de lames minces préparées par FIB (voir chapitre « Matériaux et Méthodes »). La localisation des prélèvements FIB et les observations des lames par STEM en champ sombre annulaire grand angle (HAADF<sup>2</sup>) sont présentées en figure 10. En HAADF, les éléments les plus denses apparaissent en blanc tandis que les éléments les plus légers ou l'absence d'éléments (porosité, fissure) apparaissent en noirs.

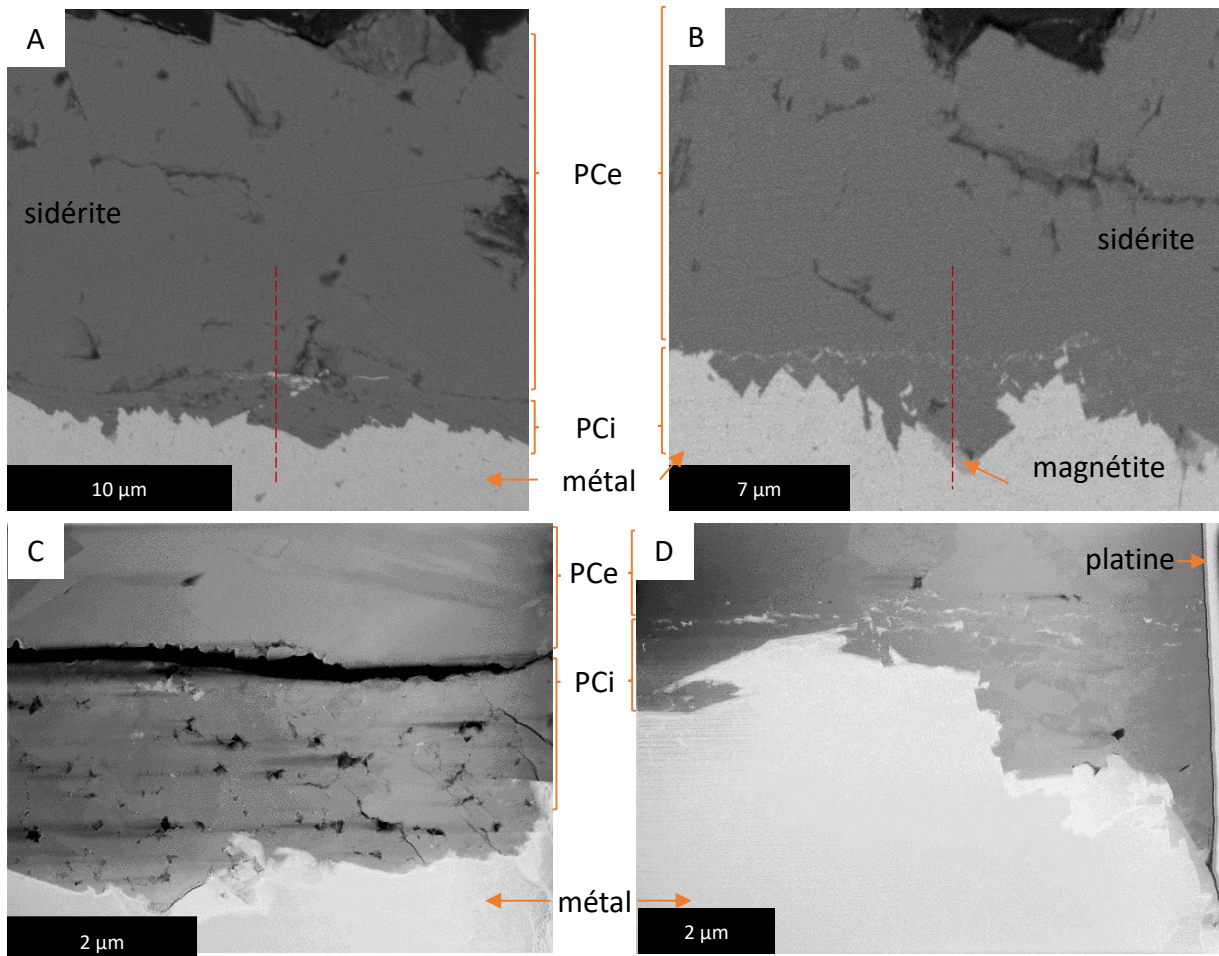
Pour l'échantillon P285NH, la zone de prélèvement comporte le métal et les deux PCi et PCe (Figure 10A). L'observation de la lame mince par STEM (Figure 10C) met en évidence ces trois zones. Dans les PCi, la sidérite présente des pores comportant des tailles variant entre 20 et 100 nm de diamètre distribués régulièrement dans cette couche. Quelques îlots plus clairs de taille nanométrique sont visibles dans la zone externe de la couche de sidérite interne. La sidérite des PCe est désolidarisée du reste de la lame par une fissure et ne présente pas de porosité apparente.

Pour l'échantillon Armco, la zone de prélèvement (Figure 10D) comporte un îlots de magnétite à l'interface M/CPC. L'observation de la lame mince en STEM HAADF (Figure 10D) met en évidence le métal et les PCi et PCe. En comparaison par rapport à l'échantillon P285NH, la couche de sidérite des

---

<sup>2</sup> High angle annular dark field

PCi ne présente que quelques pores d'une dizaine de nanomètres de diamètre. De petits îlots et liserés clairs nanométriques sont également visibles dans la couche de sidérite des PCi.



La présence d'une couche d'oxyde de fer de type magnétite/maghémite à l'interface M/CPC a été mise en évidence dans différentes études sur la corrosion du fer dans les conditions du stockage. Les modèles prédictifs annoncent qu'une telle couche pourrait contrôler les cinétiques de corrosion du fer. La mise en évidence de la présence de cette couche d'oxyde ainsi que, le cas échéant, la détermination de ses propriétés est donc primordiale pour déterminer si le substrat métallique est à l'état passif. Dans les études précédentes, des caractérisations aux échelles nanométriques ont mis en évidence la présence d'une couche à l'interface M/CPC contenant un mélange fer à la valence mixte II/III qui peut correspondre à une couche de passivation (cf chapitre 1).

Cette méthodologie a été reconduite pour cette étude. Ainsi, afin de mettre en évidence la présence de  $Fe^{III}$  à l'interface M/CPC, des cartographies hyperspectrales ont été acquises à l'interface M/CPC au seuil L du fer par STXM/XANES pour les deux échantillons d'intérêt. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une décomposition en valeur singulière (SVD) des spectres associés à ces

cartographies à l'aide de trois spectres de référence préalablement acquis (métal pour  $Fe^0$ , sidérite pour  $Fe^{II}$  et maghémite pour  $Fe^{III}$ ) (cf. chapitre « Matériaux et Méthodes »). Les résultats sont présentés sous forme de superposition d'images de chacune de ces décompositions sur les images STEM en Figure 11. Le  $Fe^0$  apparaît en rouge, la  $Fe^{II}$  en bleu et les zones contenant du  $Fe^{III}$ , caractéristiques de la présence d'un oxyde de fer, en vert.

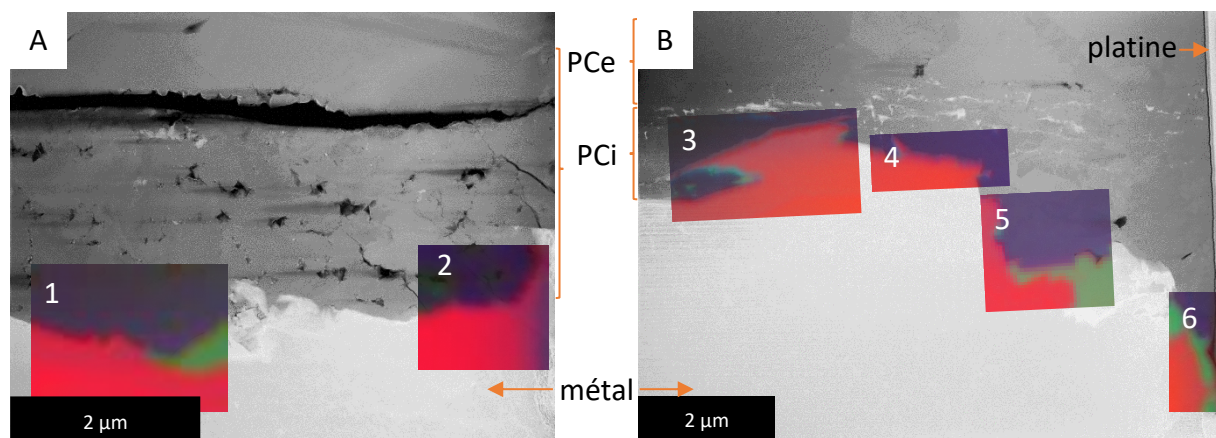


Figure 11- Images des lames minces obtenues en STEM et visualisation de la répartition des 3 composantes :  $Fe^0$  (rouge),  $Fe^{II}$  (bleu),  $Fe^{III}$  (vert) réalisée sur toutes les cartographies acquises sur les lames de P285NH (A) et Armco (B) en STXM/XANES.

Pour l'échantillon P285NH, la cartographie 1 de la Figure 11A met en évidence, en vert, une zone contenant du  $Fe^{III}$  d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur à l'interface M/CPC. La présence de  $Fe^{III}$  n'apparaît pas continue le long de l'interface M/CPC et n'est pas visible sur la cartographie 2.

Pour l'échantillon Armco, les cartographies 3, 4, 5 et 6 de la Figure 11B permettent d'identifier des îlots d'une centaine de nanomètres à un micromètre d'épaisseur contenant du  $Fe^{III}$  à l'interface M/CPC. Ici encore, la présence de  $Fe^{III}$  n'apparaît pas de manière continue à l'interface M/CPC.

Pour quantifier la présence de  $Fe^{III}$ , une ACP effectuée sur la cartographie spectrale 6 a été appliquée suivie d'un clustering basé sur les résultats de la SVD. Les spectres d'absorption résultants des trois clusters identifiés sont présentés en Figure 12A.

Le spectre en rouge correspond à la zone métallique et présente un maximum d'absorbance à 708,3 eV (rouge). Le spectre bleu correspond à la matrice des PCi et est proche de la sidérite avec un maximum à 708,0 eV. Le spectre intermédiaire en vert a fait l'objet d'une décomposition afin d'obtenir des informations quantitatives sur sa composition. Pour cela une régression linéaire a été réalisée sur les spectres d'absorption extraits des zones contenant du  $Fe^{III}$  en utilisant des spectres de référence du métal, de la magnétite, de la maghémite et de la sidérite. Les résultats sont présentés en Figure 12B. Les meilleurs ajustements ont été obtenus avec les contributions du métal (22,3 nm), de la magnétite (6,1 nm), de la maghémite (16,1 nm) et de la sidérite (4,5 nm) pour la cartographie 5. Ce résultat montre donc, dans le cas de ce spectre, que la présence de  $Fe^{III}$  est majoritaire dans ces zones.



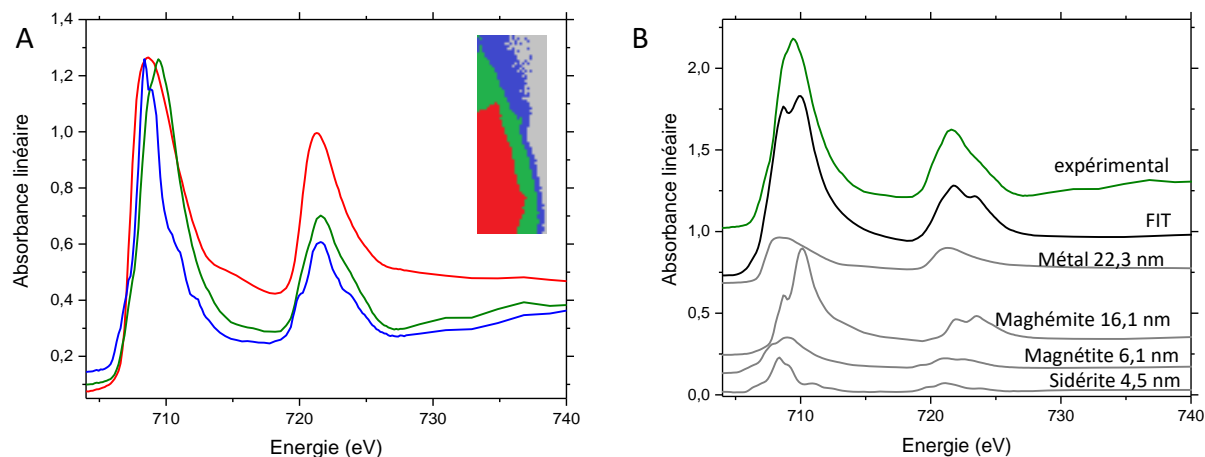


Figure 12- Caractérisation de l'interface métallique à partir de la cartographie 6c correspondant à l'échantillon Armco : extraction des spectres caractéristiques des clusters du métal  $Fe^0$  (rouge), de la sidérite  $Fe^{II}$  (bleu) et du  $Fe^{III}$  (vert) (A) et régression linéaire réalisée sur le spectre du cluster représentant le  $Fe^{III}$  (B). STXM/XANES.

Les analyses STXM montrent donc que des îlots, d'épaisseur nanométrique à submicrométrique, présents à l'interface M/CPC, sont principalement composés de phases contenant majoritairement du  $Fe^{III}$ .

Les observations STXM/XANES ont été complétées par des observations effectuées au MET couplées à de la diffraction électronique pour affiner la caractérisation de la couche d'oxyde à l'interface M/CPC. Pour cela, un diffractogramme a été acquis sur les îlots micrométriques les plus brillants à l'interface M/CPC (Figure 13), préalablement identifiés à l'échelle nanométrique comme contenant du  $Fe^{III}$  en STXM/XANES. La comparaison des diffractogrammes avec les fichiers JCPDS met en évidence des taches de diffraction correspondant à la magnétite, en cohérence avec les résultats obtenus précédemment par spectroscopie Raman à l'échelle micrométrique.

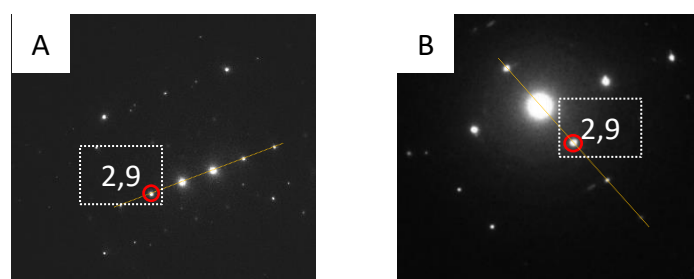


Figure 13- Diffractogramme électronique obtenu par SAED sur la zone contenant du  $Fe^{III}$  caractérisée en STXM/XANES sur les échantillons P285NH (A) et Armco (B) avec des valeurs de  $d_{hkl}$  caractéristiques de la magnétite

De plus, des images en champ sombre ont été acquises (Figure 14A et B) en positionnant l'ouverture de l'objectif sur une des taches de diffraction caractéristique de la magnétite (cercle rouge sur la Figure 13). Par conséquent, toutes les cristallites, de même structure cristalline et ayant la même orientation que la cristallite diffractée, apparaissent plus lumineuses sur les images (ou toute phase présentant le même jeu de  $d_{hkl}$  et la même orientation).

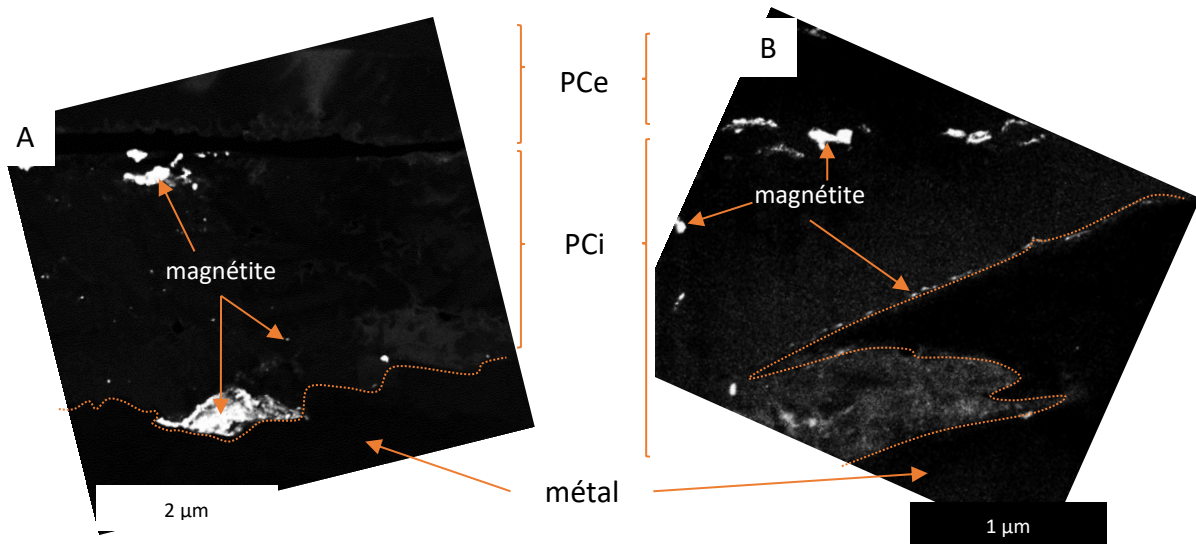


Figure 14- Localisation des îlots nanométriques à micrométriques de magnétite dans les CPC des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodé pendant 1 mois. Images d'orientation MET en champ sombre obtenues en positionnant l'ouverture de l'objectif sur une tâche de diffraction électronique de la magnétite.

Pour l'échantillon P285NH, l'image acquise par cette approche (Figure 14A) permet de mettre en évidence une structure et orientation cristalline similaire pour un îlot de quelques nanomètres à environ un micromètre d'épaisseur au niveau de l'interface M/CPC ainsi que pour des îlots plus petits dans la couche de sidérite interne et enfin au niveau de la zone externe des PCi. Les oxydes de fer n'apparaissent donc pas continus à l'interface M/CPC à l'échelle nanométrique. Des îlots nano à submicrométriques de magnétite ont cependant été identifiés dans la couche de sidérite interne.

Pour l'échantillon Armco, les images en champ sombre acquises par cette approche (Figure 14B) mettent en avant des îlots submicrométriques en zone externe des PCi, des îlots nanométriques dans la sidérite interne ainsi que des îlots nanométriques (environ 4 à 6 nm d'épaisseur) à micrométrique à l'interface M/CPC. Les oxydes de fer n'apparaissent donc pas continus à l'interface M/CPC à l'échelle nanométrique. Des îlots nano à submicrométriques de magnétite ont cependant été identifiés dans la couche de sidérite interne.

Les analyses à l'échelle nanométrique ont donc permis de compléter les caractérisations de la présence d'oxyde de fer dans les CPC. La présence d'îlots nanométrique à micrométrique d'oxyde de fer a été mise en évidence dans toutes les PCi pour les échantillons P285NH et Armco. Pour les deux échantillons, les îlots sont de taille nano à micrométrique à l'interface M/CPC et nanométrique à submicrométrique dans la sidérite des PCi.

### 1.3. Bilan

En résumé, l'ensemble des observations de l'échelle micrométrique à nanométrique sur les deux nuances d'acier corrodées pendant un mois a permis de déterminer les propriétés des CPC, en termes de morphologie et de nature des produits de corrosion. Des schémas bilan des faciès de corrosion pour les deux échantillons sont présentés en Figure 15.

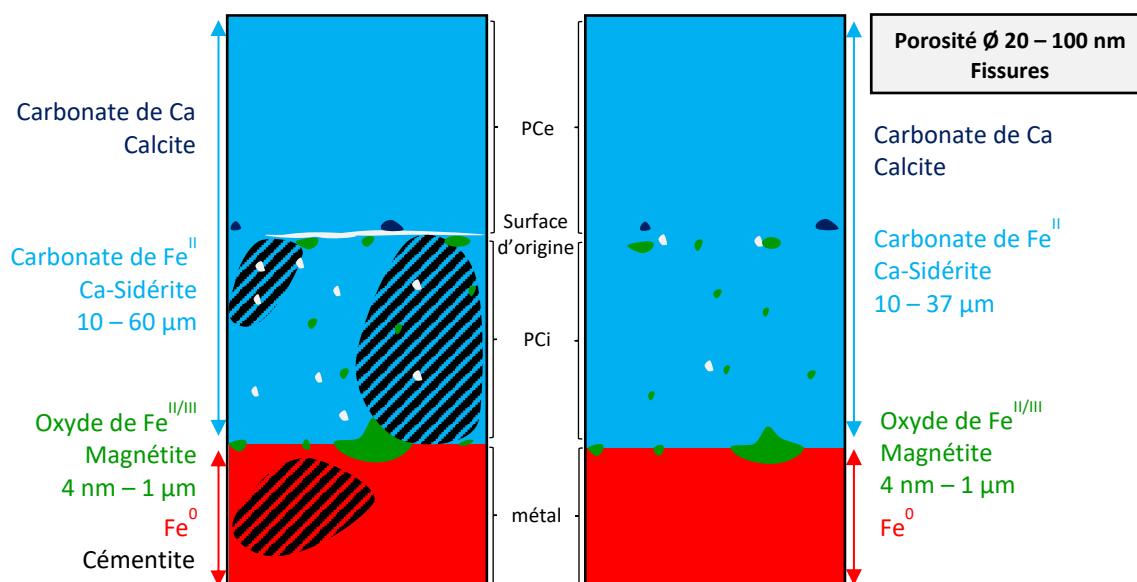


Figure 15- Schéma de synthèse des faciès de corrosion pour P285NH (gauche) et Armco (droite) après un mois de corrosion dans l'eau porale synthétique du Cox à 120°C.

La CPC a une épaisseur moyenne relativement homogène entre les deux substrats métalliques : 21 µm pour l'échantillon P285NH, 18 µm pour l'échantillon Armco. La dispersion des mesures de l'épaisseur est plus étendue pour l'échantillon P285NH que pour l'échantillon Armco avec des valeurs allant jusqu'à plus de 60 µm.

Pour les deux échantillons, la CPC est formée d'une bicouche de sidélite contenant environ 10%<sub>m</sub> de calcium et moins de 1%<sub>m</sub> de magnésium. Localement, des îlots submicrométriques de calcite sont présents à l'interface entre les deux couches de sidélite au-dessus de la surface d'origine. Des îlots de magnétite, d'épaisseur de 4-5 nm à environ 1 µm sont présents à l'interface M/CPC. De plus, d'autres îlots de magnétite d'épaisseur nanométrique sont également identifiés dans la couche de sidélite interne. Enfin des îlots submicrométriques de magnétite sont identifiés dans la partie externe de la sidélite des PCi.

Pour l'échantillon P285NH, les deux couches de sidélite apparaissent fréquemment dissociées l'une de l'autre tandis que pour l'échantillon Armco, elles sont adhérentes. Pour l'échantillon P285NH, la couche interne comporte des pores plus nombreux que l'échantillon Armco. Enfin, pour l'échantillon

P285NH la couche de sidérite interne comporte des lamelles de cémentite permettant de définir la surface d'origine du métal.

Pour l'échantillons Armco, il n'y a pas de marqueur évident de la surface originelle visible conservé dans les CPC. Cependant, pour les expériences avec espèces carbonatées en solution, des observations similaires entre les échantillons d'acier ferrito-perlitique et purement ferritique suggère que la surface d'origine du métal pourrait se situer dans la bicouche de sidérite à l'interface PCi/Pce, là où des îlots de magnétite ont été observés. Premièrement, le traitement par l'ACP des cartographies Raman acquises sur les échantillons corrodés pendant 1 mois a permis la décomposition de la matrice de sidérite comme une bicouche de carbonaté. Deuxièmement la présence d'îlots submicrométrique à nanométrique de magnétite a été identifiée au MET/SAED dans la partie interne de la couche carbonatée. Enfin, l'observation des déplacements électroniques par C-AFM dans la partie interne de la matrice de sidérite a été effectuée pour les deux nuances de fer.

Finalement, pour conforter cette hypothèse sur l'échantillon de fer pur, un calcul a été effectué sur la base de la localisation de la surface originelle entre la couche interne et la couche externe de sidérite, délimité par des îlots submicrométriques de magnétite. Nous avons supposé négligeable la quantité de fer dissous en solution. 38 images MEB en mode électrons rétrodiffusés ont été acquises de manière aléatoire sur l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois. En considérant les PCi comme l'équivalent de la matrice de fer initiale, il devrait contenir autant d'atomes de Fer sous sa forme métallique que d'atomes de Fer dans toute la surface corrodée (PCi + Pce, Figure 16).

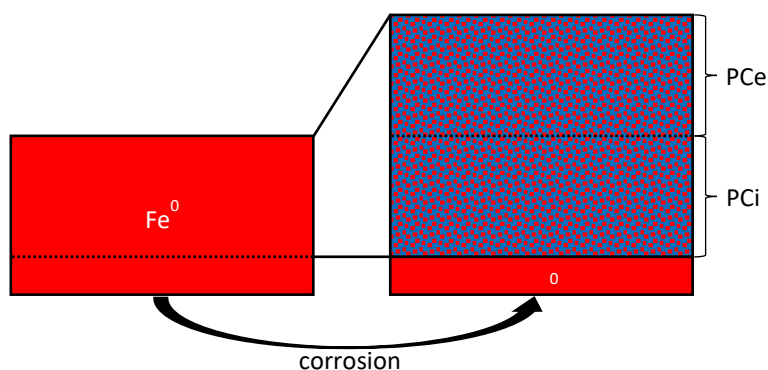


Figure 16- Représentation schématique du volume de  $Fe^0$  initiale et de la répartition théorique du  $Fe^0$  dans les PCi et Pce après corrosion

Deux équations ont été utilisées pour comparer la quantité de fer présent dans la CPC et la quantité de fer présente dans la surface initiale théorique.

$$\text{Epaisseur totale des CPC} = \frac{[S_{FeCO_3} * d_{FeCO_3} * \%_m(Fe)FeCO_3] + [S_{Fe_3O_4} * d_{Fe_3O_4} * \%_m(Fe)Fe_3O_4]}{d_{Fe}}$$

$$\text{Epaisseur initiale théorique de ferrite} = \frac{S_{Fe} * d_{Fe} * \%_m(Fe)Fe}{d_{Fe}}$$

où  $S_x$  est l'épaisseur totale du composé  $x$ ,  $d_x$  sa densité,  $\%m_x$  est le pourcentage massique de fer contenu dans le composé  $x$  (48 %<sub>m</sub> de Fe dans  $\text{FeCO}_3$ ; 72 %<sub>m</sub> de Fe dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and 100 %<sub>m</sub> de Fe dans Fe). Entre la surface totale des CPC et la surface théorique initiale de Fer métallique correspondant aux PCi, un ratio de 1 est obtenu en calculant la moyenne des ratios par image (0,99) ou en additionnant les mesures de toutes les images (1,06). Ce rapport est consistant avec l'hypothèse d'une surface d'origine du métal localisée entre les PCi et PCE.

## 2. Faciès de corrosion après 3 mois

### 2.1. Morphologie de surface des aciers

Comme pour les échantillons corrodés pendant un mois, la morphologie de surface des échantillons P285NH et Armco corrodés pendant trois mois a été observée. Des images MEB en électrons secondaires sur les échantillons P285NH et Armco sont présentées sur la Figure 17.

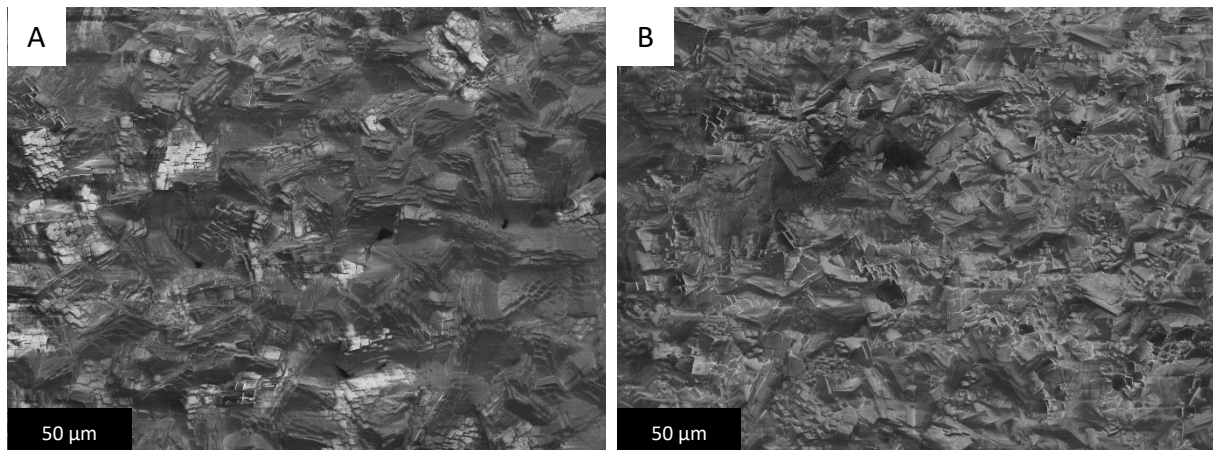


Figure 17- Morphologie de la surface des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. Images MEB en mode électrons secondaires.

Les substrats métalliques ne sont pas visibles car la surface des échantillons est entièrement recouverte de grains avec une morphologie en feuillets pour les deux échantillons. Les surfaces sont également très similaires à celles observées sur les échantillons corrodés durant un mois.

### 2.2. Caractérisation en coupe transversale

La morphologie des CPC a été étudiée par l'observation de coupes transversales réalisées sur chacun des échantillons P285NH et Armco au MEB. Les images MEB en électrons rétrodiffusés sont présentées sur la Figure 18.

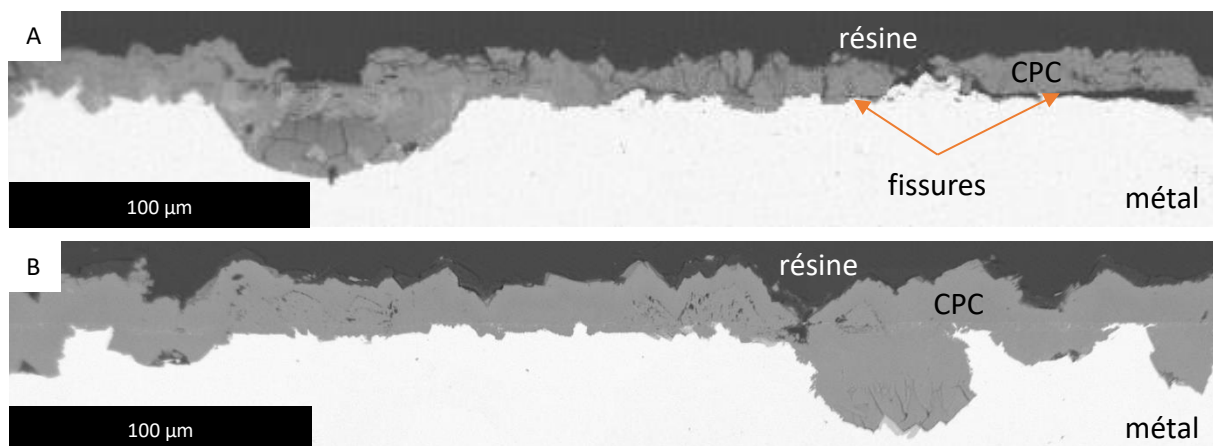


Figure 18- Morphologie générale des coupes transversales des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 1 mois. MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Pour l'échantillon P285NH (Figure 18A), la CPC est dissociée du métal à certains endroits. En comparaison, pour l'échantillon Armco, la CPC (Figure 18B) semble bien adhérer au métal. Pour chacun des échantillons des avancées locales des produits de corrosion de quelques dizaines de micromètres sont observées.

L'épaisseur des produits de corrosion a été mesurée pour chaque CPC du métal à la résine (Figure 19). Pour l'échantillon P285NH, les mesures vont de 6 à 62  $\mu\text{m}$  (valeur moyenne à 21  $\mu\text{m}$ ) tandis que pour l'échantillon Armco, les valeurs vont de 7 à 60  $\mu\text{m}$  (valeur moyenne à 20  $\mu\text{m}$ ). La distribution des épaisseurs des CPC mesurées est similaire pour les deux échantillons.

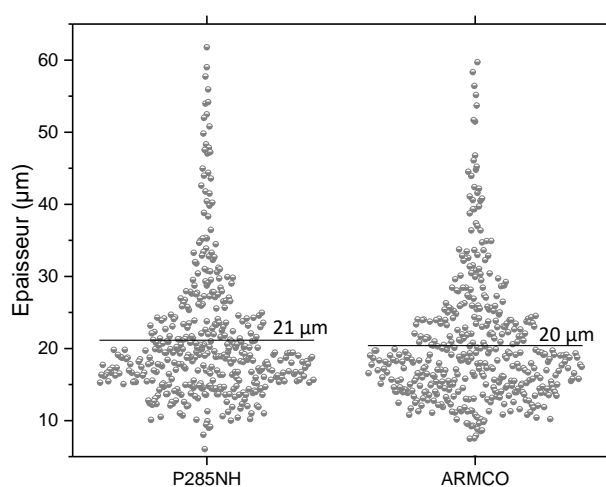


Figure 19- Epaisseurs mesurées des CPC des échantillons P285NH et Armco corrodées pendant 3 mois. Le trait noir correspond à la moyenne des valeurs mesurées (P285NH : 421 mesures sur 59 images; Armco : 431 mesures sur 54 images)

Dans un premier temps, la morphologie générale des CPC a été observée par MEB à partir d'images acquises en électrons rétrodiffusés et complétée par des cartographies chimiques acquises par EDS. Les résultats sont présentés en Figure 20.

Pour les échantillons P285NH et Armco, la CPC apparaît grise avec une intensité homogène sur les images en BSE.

Pour les deux échantillons P285NH et Armco, les cartographies du fer, de l'oxygène et du calcium confirme l'homogénéité de la couche. Cependant, localement, des avancées locales sont présentes. Elles peuvent être reliées à un appauvrissement en calcium et à un enrichissement en silicium à l'interface M/CPC.

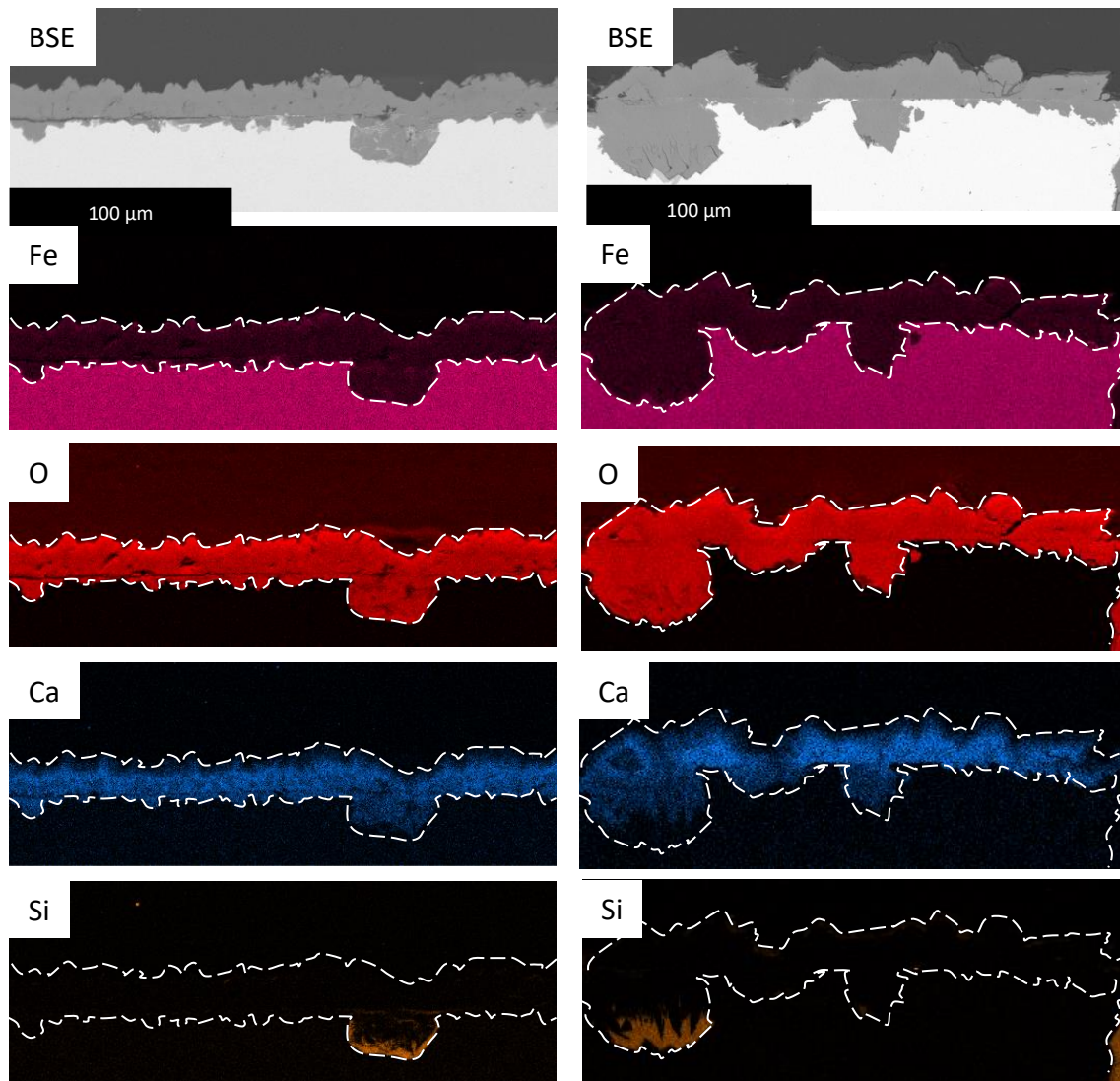


Figure 20- Observation des coupes transversales des échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite), images MEB acquises en mode rétrodiffusé (en haut) et cartographies élémentaires acquises par EDS.

Ainsi, pour les deux échantillons P285NH et Armco, deux types de faciès de corrosion apparaissent : l'un similaire à celui observé pour les échantillons corrodés pendant un mois, et l'autre présentant du silicium à l'interface M/CPC. Dans la suite de ce chapitre, une première partie sera consacrée à la description du faciès de corrosion qui apparaît relativement similaire aux échantillons corrodés pendant un mois et dit « faciès de corrosion principal ». Une seconde partie sera consacrée à la description du faciès de corrosion comportant localement des zones enrichies en silicium au niveau de l'interface métal/CPC, noté « faciès de corrosion secondaire ».

### 2.2.1. Faciès de corrosion principal

Pour caractériser sa morphologie, le faciès de corrosion principal a été observé dans un premier temps au MEB. Les images MEB en électrons rétrodiffusés sont présentées en Figure 21. Le métal apparaît blanc en partie inférieure et la résine noire en partie supérieure.



Pour l'échantillon P285NH (Figure 21A), la matrice de corrosion apparaît majoritairement grise avec une intensité homogène et une épaisseur allant de 6 à 46  $\mu\text{m}$ . Au niveau de l'interface M/CPC, des îlots gris clairs sont présents avec une des épaisseurs variant entre 0,3 et 2,5  $\mu\text{m}$ . En zone interne des produits de corrosion, des lamelles gris claires à blanches sont visibles. Elles sont caractéristiques des lamelles de cémentite présentes dans la microstructure du substrat métallique. Leur présence révèle la localisation de la surface d'origine du métal.

Pour l'échantillon Armco (Figure 21B), les mêmes observations sont effectuées sur la matrice grise de produits de corrosion et les îlots plus clairs à l'interface M/CPC. De plus, il est possible d'identifier des îlots et liserés submicrométriques plus clairs dans la partie interne des produits de corrosion. Par extrapolation des observations réalisées sur l'échantillon Armco corrodé pendant un mois, la surface d'origine a été localisée au niveau des îlots submicrométriques plus clairs agencés en liserés dans la matrice grise.

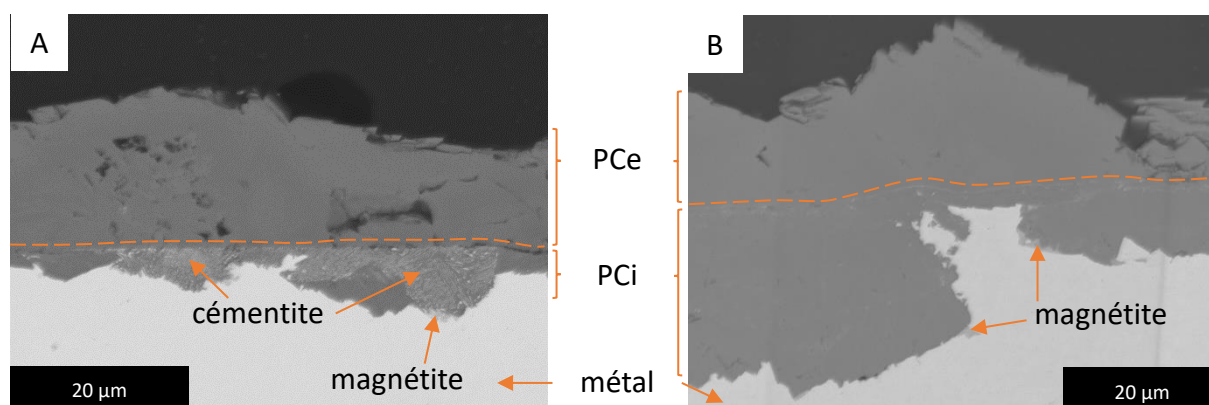


Figure 21- Morphologie du faciès principal des coupes transversales des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. Images MEB en électrons rétrodiffusés.

Les observations de la morphologie au MEB ont été complétées par l'acquisition de cartographies chimiques en EDS. Les résultats sont présentés en Figure 22.

Pour l'échantillon P285NH, les cartographies du fer et de l'oxygène confirment l'homogénéité de la matrice grise de produits de corrosion à cette échelle d'observation. La cartographie du magnésium et du calcium présente quelques variations locales dans les CPC. La composition en oxygène dans la matrice grise est relativement homogène avec des teneurs autour de 40 %<sub>m</sub> les proportions de fer et de calcium varient en opposition l'une de l'autre avec en général 48 %<sub>m</sub> de fer et 10 %<sub>m</sub> de calcium. La proportion de calcium peut diminuer à 5 %<sub>m</sub> et la proportion de fer augmenter à 53 %<sub>m</sub>.

A l'interface M/CPC, l'îlot micrométrique gris clair observé sur l'image BSE est quant à lui composé à 75 %<sub>m</sub> de fer et 25 %<sub>m</sub> d'oxygène. Comme pour l'échantillon P285NH de l'expérience de corrosion sur un mois, des lamelles de cémentite se distinguent de la matrice grise par une proportion

plus importante de fer et une absence d'oxygène et de calcium en zone interne de la CPC. Elles permettent également de localiser la surface d'origine entre les produits de corrosion internes (PCi) et les produits de corrosion externes (PCe).

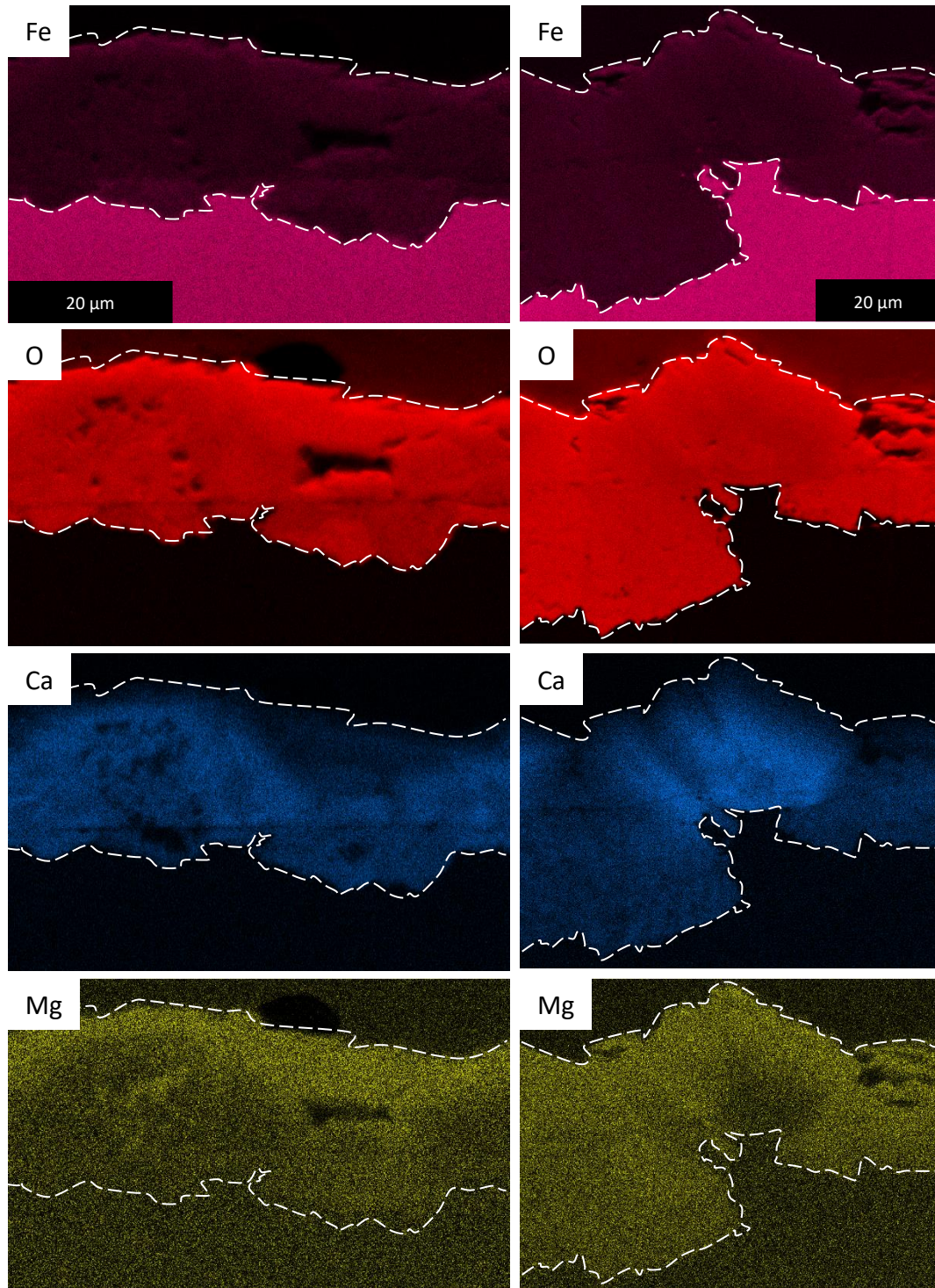


Figure 22- Cartographies élémentaires du faciès principale des échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite), corrodés pendant 3 mois. MEB-EDS.

Pour l'échantillon Armco, les observations sur les cartographies chimiques du fer, de l'oxygène et du calcium sont similaires à l'échantillon P285NH. La matrice gris clair présente des variations sur

les compositions en fer, oxygène, calcium identique à l'échantillon P285NH. Localement, la proportion de calcium diminue également au profit du fer. La cartographie du magnésium semble plus homogène que sur l'échantillons P285NH avec une teneur de 1 %<sub>m</sub> dans toute la matrice grise. Comme pour l'échantillon P285NH, les îlots micrométriques plus clairs observés à l'interface M/CPC présentent une proportion plus importante de fer.

Les analyses de la morphologie et de la composition chimique des CPC ont été complétées par des analyses structurales en spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés en Figure 23 et Figure 24.

Comme pour les échantillons corrodés pendant un mois, les spectres acquis dans la matrice principale de corrosion des échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois (Figure 23) comportent les bandes caractéristiques des carbonates à 280 et 1080 cm<sup>-1</sup>. Cette caractérisation structurale complétée des analyses de la composition chimique confirme que la sidérite calcifiée est le composant principal de la CPC.

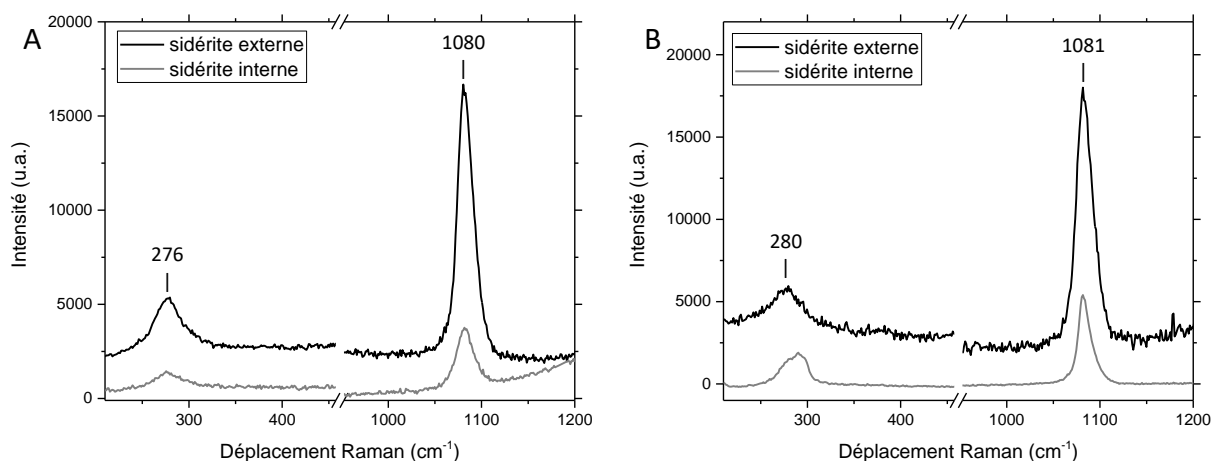


Figure 23- Spectres Raman acquis en points caractérisant un carbonate dans les couches externe et interne de produits de corrosion des échantillons P285NH (A) et Armco (B).

Pour les échantillons P285NH et Armco, on retrouve la même différence d'intensité des spectres acquis entre la sidérite interne et la sidérite externe que pour les échantillons corrodés pendant 1 mois. Les spectres acquis dans la couche carbonatée interne sont moins intenses que les spectres acquis dans la couche carbonatée externe.

En plus des couches carbonatées, les îlots micrométriques plus clairs localisés à l'interface M/CPC sur les images MEB en électrons rétrodiffusés ont été analysés par spectroscopie Raman (Figure 24). Les spectres acquis à l'interface M/CPC des échantillons P285NH et Armco mettent en évidence les bandes à 307, 553 et 670 cm<sup>-1</sup> attribuées à la magnétite.

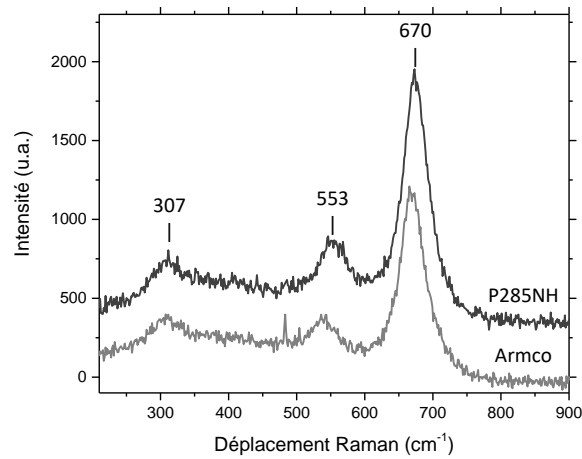


Figure 24- Spectres Raman acquis en pointés caractérisant la magnétite à l'interface M/CPC des échantillons P285NH et Armco

Afin de comprendre la structure cristalline des phases à l'échelle nanométrique, le faciès de corrosion a également été caractérisé en STEM, STXM/XANES et MET. La localisation des prélèvements effectués par FIB (Figure 25A et B) et les images STEM HAADF des lames minces obtenues sont présentées en Figure 25C et D.

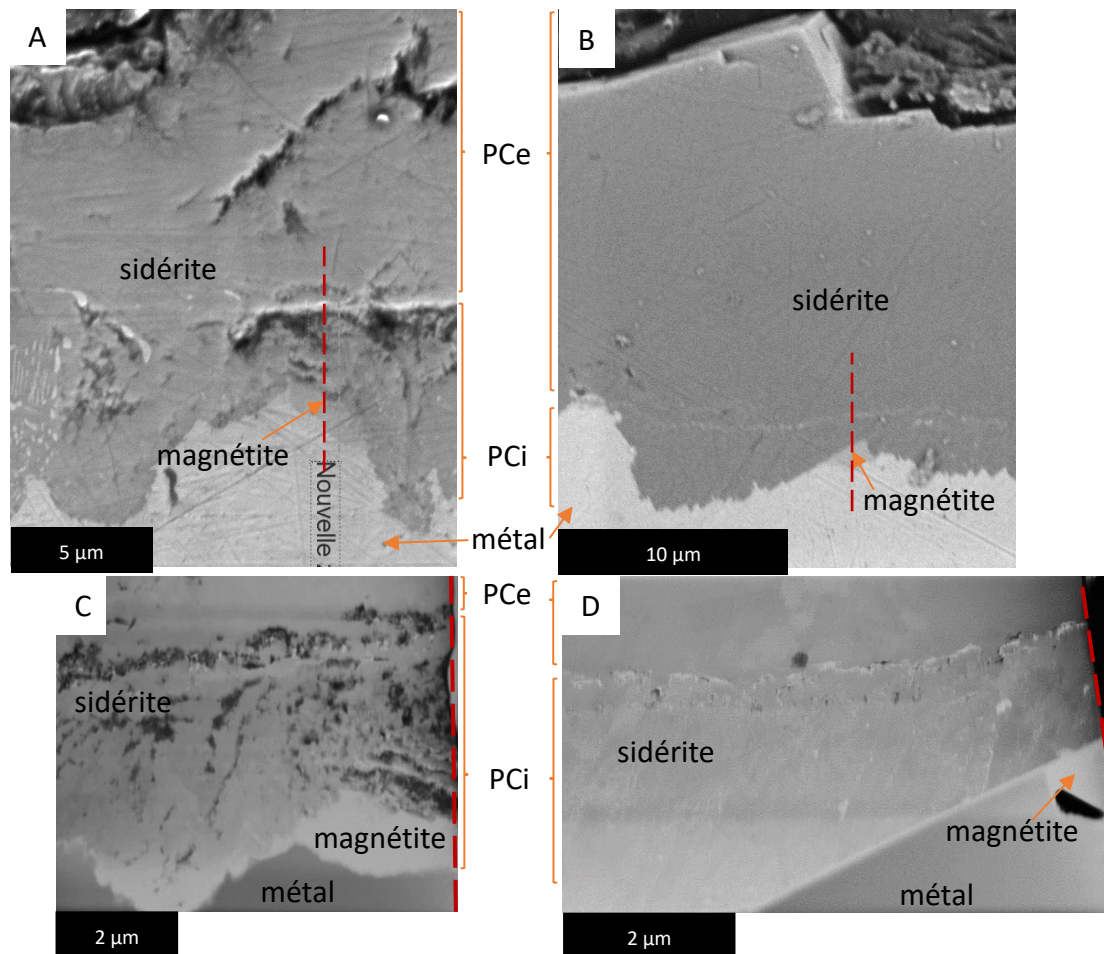


Figure 25- Localisation des prélèvements FIB sur des images MEB en mode électrons secondaires pour les échantillons P285NH et Armco (A et B) et observations des prélèvements FIB en STEM HAADF : P285NH (C) et Armco (D)

Les images STEM permettent de localiser les différents constituants qui sont similaires pour chaque échantillon : le métal en bas suivi des couches de produits de corrosion carbonatés. Sur chaque lame mince, un îlot micrométrique plus clair est visible à l'interface M/CPC correspondant aux îlots de magnétite identifiés par spectroscopie Raman précédemment. Pour chaque échantillon, il est possible de distinguer les couches internes et externes constituées de carbonates. De plus, pour chacun des échantillons, la sidérite des PCi comporte des îlots plus clairs de diamètre inférieur à 0,05  $\mu\text{m}$ .

Pour l'échantillon P285NH (Figure 25C), la couche interne comporte une porosité apparente importante avec des pores allongés allant de 0,05  $\mu\text{m}$  – 0,45  $\mu\text{m}$ , en comparaison de la couche externe qui semble moins poreuse.

Pour l'échantillon Armco (Figure 25D), les couches carbonatées semblent être séparées par une légère porosité (<0,1  $\mu\text{m}$ ).

Afin de déterminer le degré d'oxydation des différentes phases, en particulier au niveau de l'interface M/CPC, des analyses au seuil du fer par STXM/XANES ont été effectuées.

Pour chaque échantillon, deux cartographies spectrales ont été acquises à l'interface M/CPC. La première zone cartographiée comporte un îlot plus clair sur l'image STEM (Figure 25C et D) caractéristique de la présence d'un oxyde. La seconde zone cartographiée est localisée dans une zone où la sidérite est directement en contact avec le métal à l'échelle d'observation STEM.

Pour chacun des jeux de données, le traitement de données a été effectué en utilisant une décomposition en valeur singulière à partir de spectres de référence de  $\text{Fe}^0$  (métal),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (sidérite) et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (maghémite). Les résultats sont présentés sous forme d'images RVB superposées aux images STEM sur la Figure 26.

Pour les cartographies hyperspectrales 2 et 4 des échantillons Armco et P285NH respectivement, les zones vertes caractéristiques de la présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sont corrélées à la zone claire observée sur les images STEM (Figure 25). Pour la cartographie hyperspectrale 2 de l'échantillon P285NH, la zone verte présentant la présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  peut être divisée en deux : une partie dense en contact avec le métal suivie d'une partie poreuse. Les cartographies hyperspectrales 1 et 3 ne mettent pas en évidence de zone verte indiquant la présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à l'interface M/CPC. En revanche, pour l'échantillon Armco, les SVD réalisées sur les cartographies hyperspectrales 3 et 4 mettent en évidence des îlots verts montrant la présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans la zone bleue formée majoritairement de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

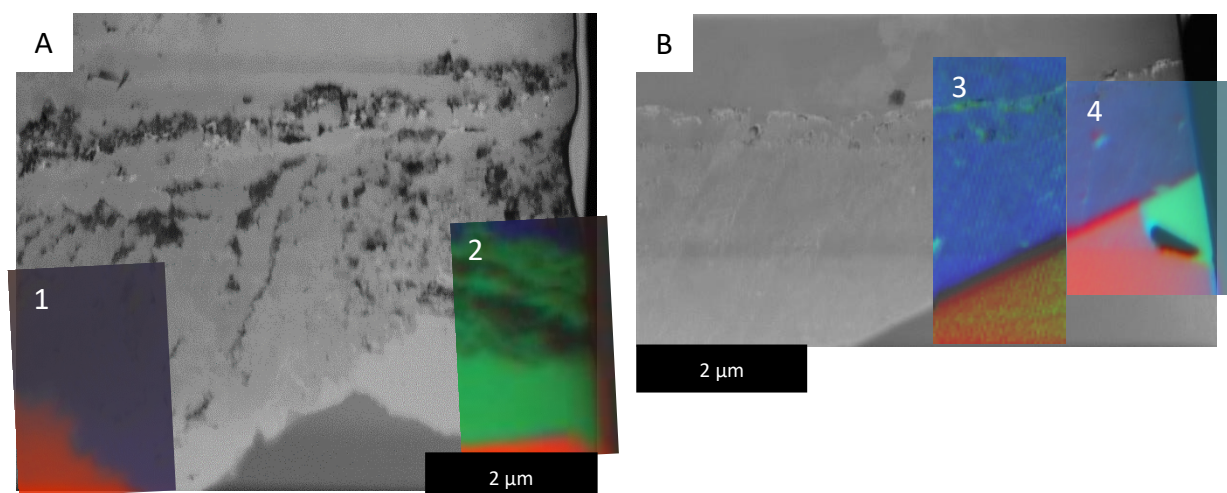


Figure 26- Images des lames minces obtenues en STEM et visualisation de la répartition des 3 composantes :  $Fe^0$  (rouge),  $Fe^{II}$  (bleu),  $Fe^{III}$  (vert) réalisée sur toutes les cartographies acquises sur les lames du faciès principal des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. STXM/XANES.

Ainsi, les analyses STXM/XANES ont permis de mettre en évidence des îlots micrométriques contenant du  $Fe^{III}$  à l'interface M/CPC corrélées aux zones claires sur les images STEM HAADF de la Figure 25. Aucune zone contenant du  $Fe^{III}$  n'a été mise en évidence à l'échelle nanométrique à l'interface M/CPC. Cependant, pour l'échantillon Armco, les recouvrements RVB ont mis en évidence des îlots nanométriques contenant du  $Fe^{III}$  dans la couche interne de  $Fe^{II}$  (Figure 26B).

Afin d'affiner les caractérisations de la présence d'oxyde de fer mixte  $Fe^{II/III}$  à l'échelle nanométrique à l'interface M/CPC et dans les CPC carbonatées, les analyses STXM/XANES ont été complétées par des analyses MET. Des diffractogrammes électroniques ont été acquis sur les îlots micrométriques contenant du  $Fe^{III}$  préalablement identifiés en STXM/XANES à l'interface M/CPC. Les résultats sont présentés en Figure 27A et B.

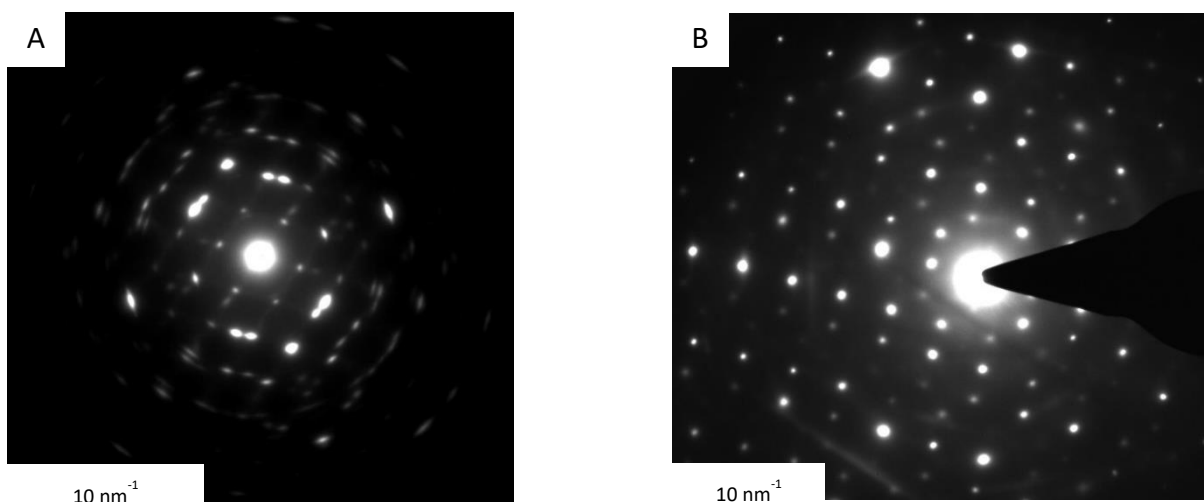


Figure 27- Diffractogrammes acquis sur les zones contenant du  $Fe^{III}$  identifié en STXM/XANES sur les échantillons P285NH (A) et Armco (B)

Les taches de diffractions ont été comparées aux distances  $d_{hkl}$  des fiches JCPDS. Pour les deux échantillons, les taches sont caractéristiques de la présence de magnétite.

L'objectif de l'opercule a été positionné sur une tache de diffraction caractéristique de la magnétite et les lames ont alors été observées en champ sombre (Figure 28A et B) pour visualiser toutes les cristallites diffractant dans la même orientation.

Pour les deux échantillons, en plus de la visualisation de l'îlot micrométrique à l'interface M/CPC, des îlots nanométriques (0,02 – 0,05  $\mu\text{m}$ ) apparaissent plus brillants au niveau de l'interface métallique ainsi que dans la sidérite interne.

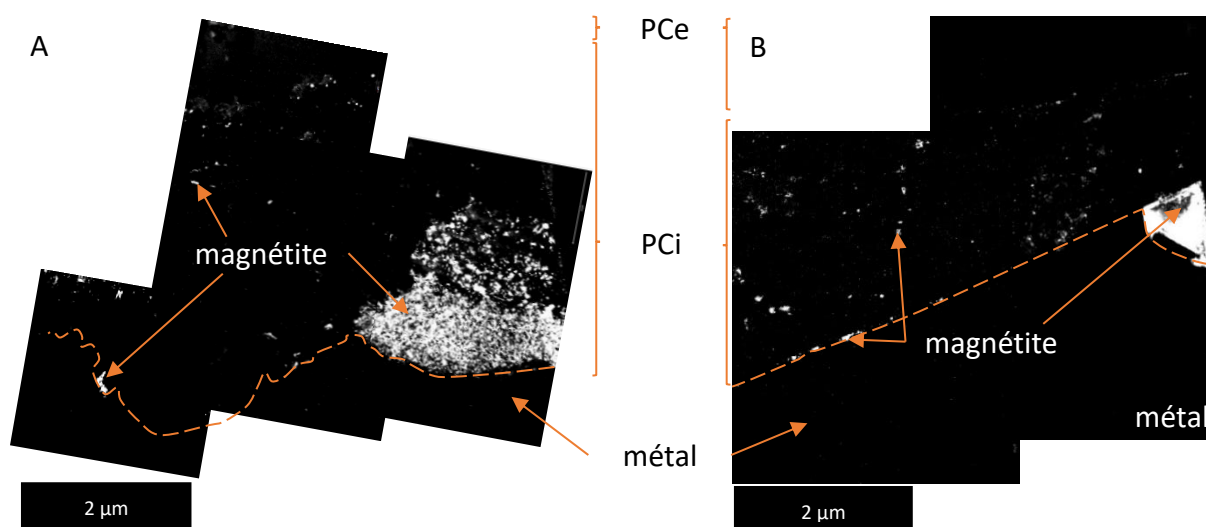


Figure 28- Localisation des îlots nanométriques à micrométriques de magnétite dans les CPC sur le faciès principal des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodé pendant 3 mois. Images d'orientation MET en champ sombre obtenues en positionnant l'ouverture de l'objectif sur une tache de diffraction électronique de la magnétite.

### 2.2.2. Bilan

Pour résumer, l'ensemble des observations de l'échelle micrométrique à nanométrique sur les deux nuances métalliques corrodées pendant 3 mois a permis de caractériser la morphologie et la nature des CPC du faciès principal de corrosion. Des schémas bilans des faciès de corrosion pour les deux échantillons sont présentés en Figure 29. Ainsi, après 3 mois de corrosion, le faciès général des CPC est similaire au faciès de corrosion des échantillons corrodés pendant 1 mois.

Pour les deux échantillons, la CPC est formée d'une bicouche de sidérite comportant une proportion variable de calcium (5-10%<sub>m</sub>) et contenant du magnésium (<1%<sub>m</sub>). Des îlots de magnétite, d'épaisseur 4-5 nm à environ 1  $\mu\text{m}$  sont présents à l'interface M/CPC. De plus, d'autres îlots de magnétite de taille nanométrique sont également identifiés dans la couche de sidérite interne.

Pour l'échantillon P285NH, la sidérite des PCi présente une plus forte porosité que celle de l'échantillon Armco. Cette forte porosité semble être à l'origine de la désolidarisation fréquente des

deux couches carbonatées. Pour l'échantillon P285NH, les PCi comportent des inclusions de cémentite permettant de définir la surface d'origine du métal dans les CPC. Cette surface d'origine peut également être localisée sur les échantillons P285NH et Armco par la présence d'îlots nanométriques de magnétite dans la couche interne qui ne sont pas présents dans la couche externe.

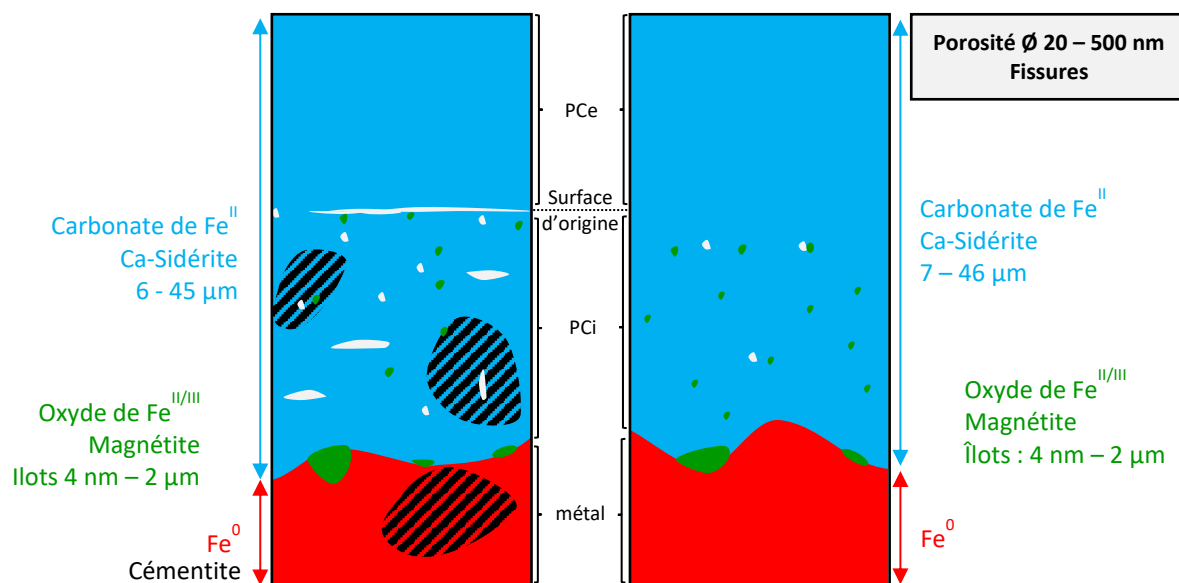


Figure 29- Schéma de synthèse des faciès de corrosion principaux pour les échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite) après 3 mois de corrosion dans l'eau porale synthétique du Cox à 120°C

### 2.2.3. Faciès de corrosion secondaire

Les CPC dans les zones présentant des avancées locales de corrosion et comportant la présence de silicium à l'interface M/CPC ont été observées et caractérisées de la même manière que pour le faciès de corrosion général.

La morphologie de la CPC a été observée au MEB. Les images MEB en électrons rétrodiffusés sont présentées en Figure 30. La CPC apparaît localement épaisse avec des épaisseurs de corrosion allant de 22 à 70 µm pour l'échantillon P285NH et 25 à 60 µm pour l'échantillon Armco. La CPC apparaît également grise avec une intensité homogène. Des îlots plus clairs de taille submicrométrique sont perceptibles dans cette matrice grise ainsi qu'à l'interface M/CPC.

Pour l'échantillon P285NH, des inclusions de cémentite apparaissent également plus claires que la matrice principale dans la partie interne de la couche. La CPC peut être divisée en deux. Pour l'échantillon P285NH, la présence d'inclusions de cémentite en interne permet de délimiter les produits de corrosion internes (PCi) des produits de corrosion externes (PCe).

Pour l'échantillon Armco, de petits îlots plus clairs agencés sous forme de liseré permet de délimiter la couche interne de la couche externe et semble marquer la localisation de la surface d'origine. Au niveau de l'interface M/CPC, la CPC apparaît légèrement plus foncée et fissurée.



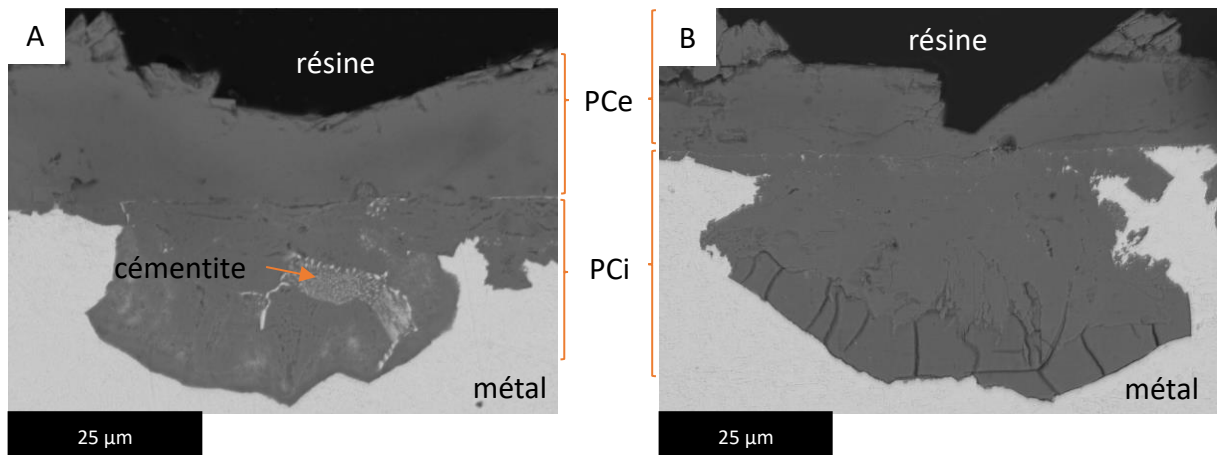


Figure 30- Morphologie du faciès secondaire des coupes transversales des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. MEB en électrons rétrodiffusés.

Les observations de la morphologie des CPC ont été complétées par des cartographies chimiques EDS. Les résultats sont présentés en Figure 31.

Dans les PCi, des différences de compositions apparaissent. A l'interface M/CPC, une couche de 4 à 30 µm d'épaisseur comporte du fer, de l'oxygène, du silicium distribués de manière homogène et du soufre distribué de manière hétérogène. Le calcium n'est pas détecté dans cette couche. La partie supérieure des PCi comporte une distribution homogène en fer, oxygène et calcium, additionné de soufre. Pour l'échantillon P285NH, du silicium est également identifiable localement dans cette couche. A l'interface PCi/PCe, du silicium et du soufre sont également présents pour les deux échantillons. Les PCe des échantillons P285NH et Armco apparaissent relativement homogènes en fer, oxygène et calcium, comme pour la partie supérieure des PCi. Des profils de la distribution élémentaire (en pourcentage massique) ont été extraits des cartographies pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés en Figure 32.

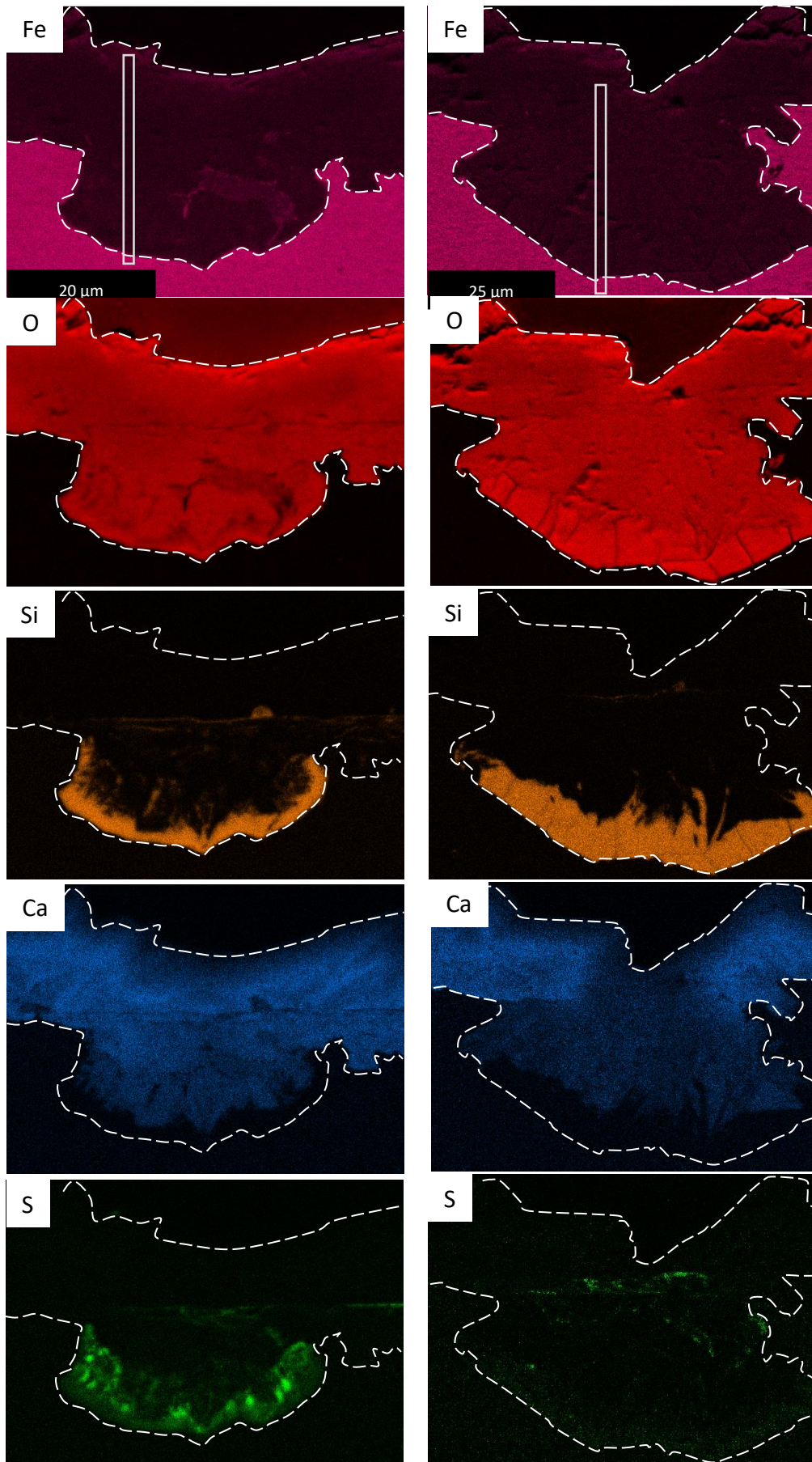


Figure 31- Cartographies chimiques des deux zones observées en électrons rétrodiffusés en figure 27 : P285NH (gauche) et Armco (droite). Les rectangles blancs localisent l'extraction des profils EDS.

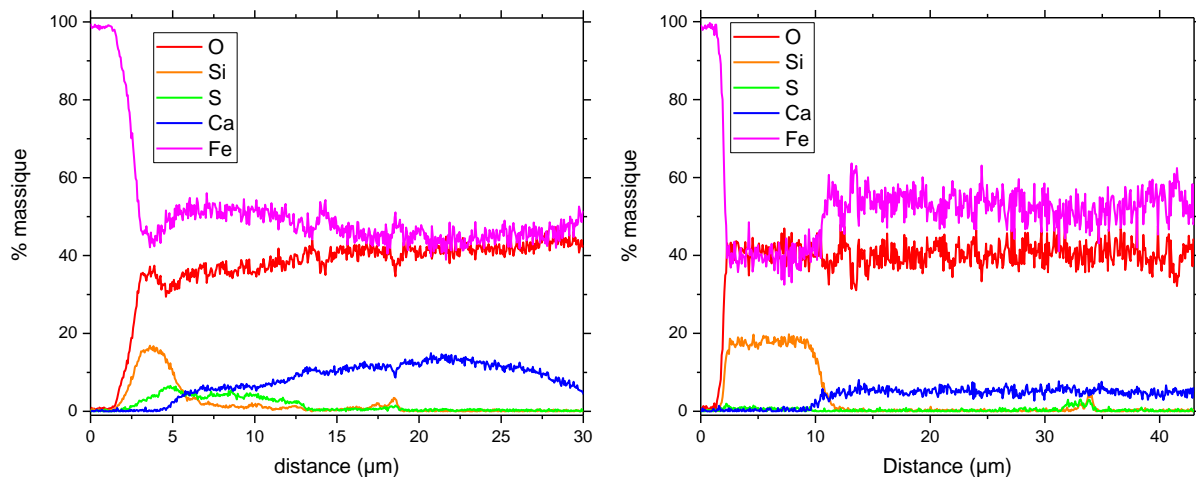


Figure 32- Profils de la distribution élémentaire pour le faciès secondaire des échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois.

Pour l'échantillon P285NH, la couche à l'interface M/CPC contient 18 %<sub>m</sub> de silicium, 38 %<sub>m</sub> d'oxygène, 42 %<sub>m</sub> de fer. Une proportion croissante (jusqu'à 5%<sub>m</sub>) en soufre du métal vers l'extrémité supérieure de la couche apparaît. Localement, cette proportion en soufre atteint jusqu'à 16%<sub>m</sub> au niveau d'ilots submicrométriques.

Pour l'échantillon Armco, la couche contenant du silicium apparaît plus homogène avec 18 %<sub>m</sub> de silicium et une proportion similaire en fer et oxygène entre 38 et 42 %<sub>m</sub>. Pour les deux échantillons, ces compositions chimiques sont caractéristiques de phyllosilicate de fer. Cette couche silicatée est suivie vers l'externe d'une épaisse couche (20 – 50 µm) contenant du fer, de l'oxygène et du calcium. La proportion d'oxygène apparaît relativement constante (40 %<sub>m</sub>). Les proportions en fer et en calcium apparaissent anti-corrélées : plus la proportion de fer est grande, plus la proportion de calcium est basse (57 %<sub>m</sub> Fe et 5 %<sub>m</sub> Ca) et inversement (46 %<sub>m</sub> Fe et 11 %<sub>m</sub> Ca). Pour l'échantillon P285NH, la partie de cette couche contenant les lamelles de cémentite, et faisant partie des PCi, contient également localement du silicium et du soufre à hauteur de quelques %<sub>m</sub>. Des silicates de fer pourraient également être présents dans cette couche. En revanche, pour l'échantillon Armco, la couche PCi ne contient pas de silicium. L'interface PCi/Pce est identifiable sur les profils de la distribution élémentaire par la présence d'une augmentation de la proportion en silicium et soufre à hauteur de quelques %<sub>m</sub>.

Les analyses de la composition chimique des CPC ont été complétées par des analyses structurales à l'échelle micrométrique par spectroscopie Raman. La couche de phyllosilicate de fer présente un spectre Raman obstrué par un phénomène de fluorescence. La caractérisation structurale de cette couche sera présentée dans la partie suivante. Les résultats Raman des CPC sont présentés en Figure 33.

La matrice grise de CPC composée de fer, oxygène et calcium a été caractérisée pour les deux échantillons. Les résultats sont présentés sur la Figure 33. Pour les deux échantillons, les bandes à 279 et 1081  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des carbonates sont présentes. L'information structurale obtenue par spectroscopie Raman complétée par l'analyse chimique acquise en EDS permet de mettre en évidence la présence de sidérite calcifiée dans cette couche.

Pour l'échantillon P285NH, la très faible intensité du signal Raman des carbonates dans la sidérite interne pourrait être liée à la réduction du signal Raman du fait d'un phénomène de fluorescence qui accompagne la présence locale de silicate de fer.

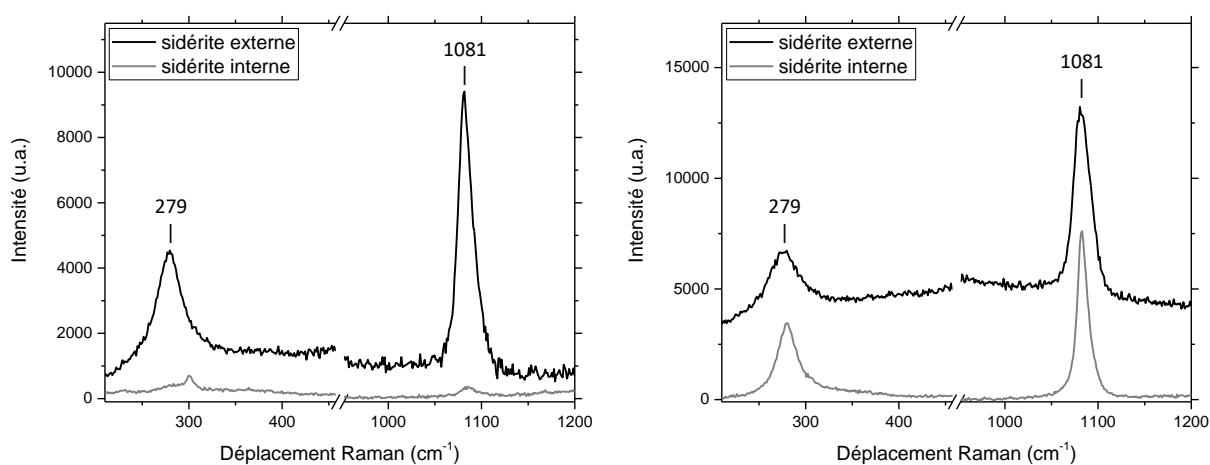


Figure 33- Pointés Raman mettant en évidence la structure des carbonates dans les CPC des échantillons P285NH et Armco

Pour l'échantillon P285NH, les régions riches en soufre ont été caractérisées en spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés en Figure 34 et permettent de mettre en évidence la présence d'un mélange de sulfure de fer de type Mackinawite  $\text{FeS}$  et Greigite  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ .

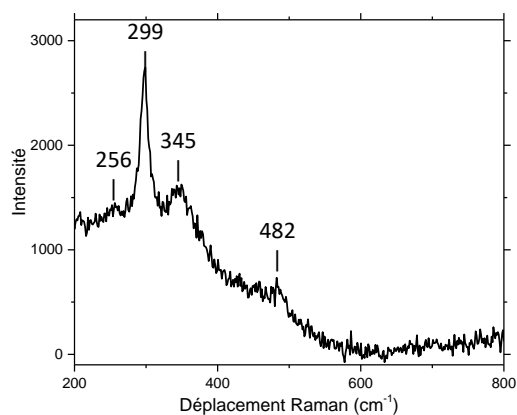


Figure 34- Pointé Raman mettant en évidence la présence de sulfure de fer (Mackinawite et Greigite)

Afin de caractériser la structure des CPC à l'échelle nanométrique, des analyses en MET et en STXM/XANES ont été réalisées. La localisation des zones de prélèvement FIB (Figure 35A et B) et des images STEM acquises en HAADF sur les lames minces sont présentées en Figure 35C à F.

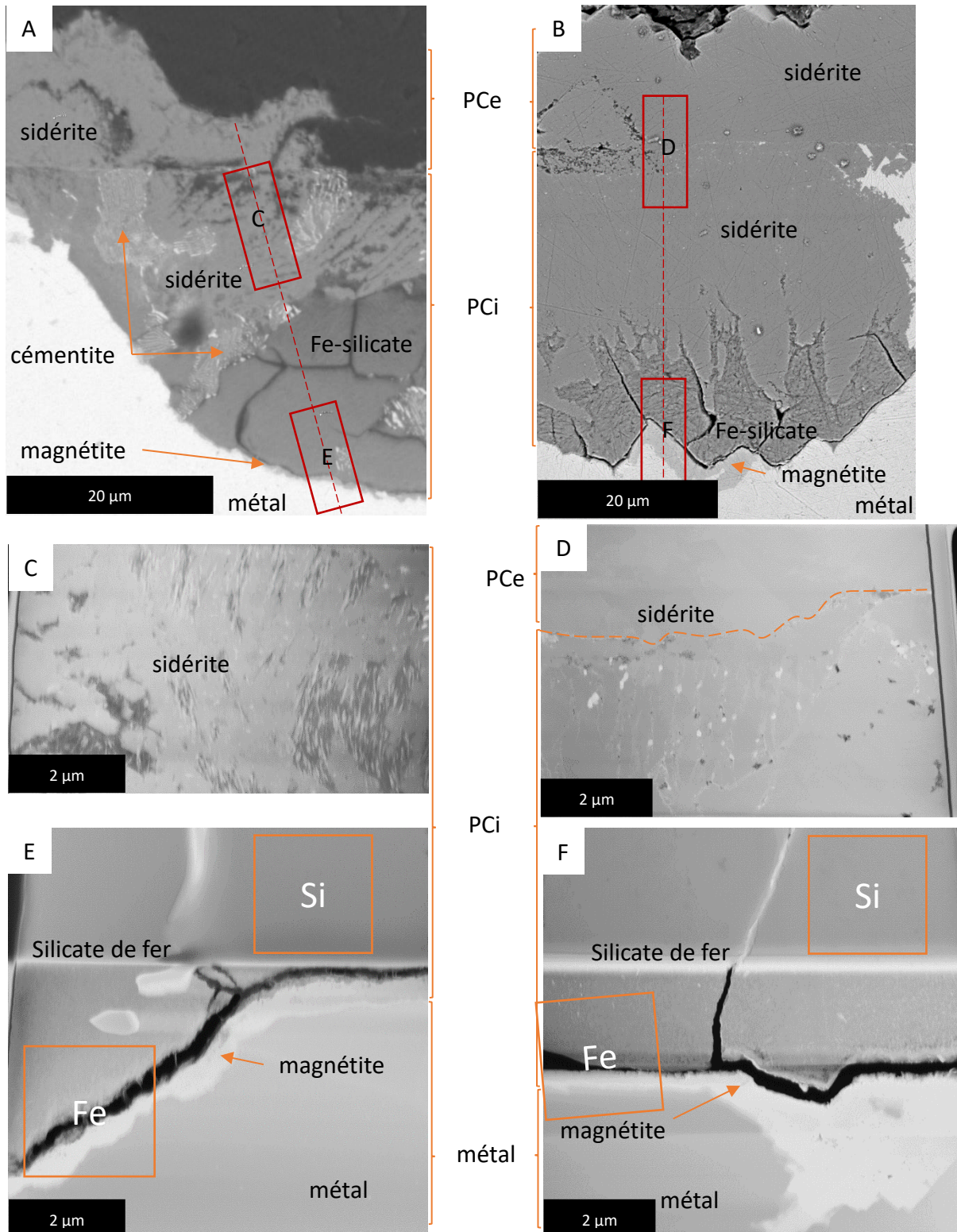


Figure 35- Images MEB en mode électrons rétrodiffusés (A) et secondaires (B) et images STEM HAADF acquises sur les lames minces (C à F) prélevées dans la CPC de P285NH (gauche) et Armco (droite). Les carrés oranges localisent les cartographies hyperspectrales acquises au seuil L du Fe et K du Si.

Les images acquises en électrons rétrodiffusés sur les coupes transversales mettent en évidence une couche submicrométrique à micrométrique plus claire identifiée comme de la magnétite en spectroscopie Raman (Figure 36).

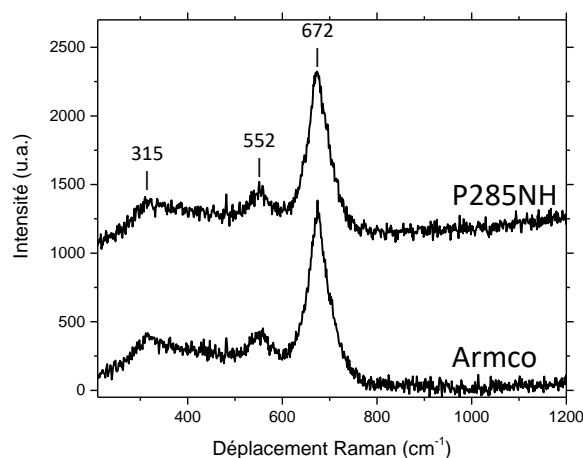


Figure 36- Spectres Raman de la magnétite à acquis à l'interface M/CPC sur la couche plus claires observés en électrons rétrodiffusés

Les lames C et D correspondent à la partie carbonatée des CPC. Pour la lame C de l'échantillon P285NH, l'amincissement a été réalisé dans la partie interne des CPC carbonatées. La couche de carbonate comporte une seconde phase, vraisemblablement des silicates de fer sur des zones allant de quelques centaines de nanomètre à 1  $\mu\text{m}$ . De plus, quelques inclusions allongées plus claires que la matrice carbonatée semble correspondre à de la cimentite.

Pour l'échantillon Armco, l'amincissement a été réalisé à l'interface entre la couche interne et la couche externe de carbonate de fer. Dans les couches internes, des îlots plus clairs que la matrice carbonatée et de diamètre nanométrique sont également visibles. Des pores nanométriques sont également visibles dans la couche carbonatée interne.

Les images STEM E et F de la Figure 35 ont été acquises au niveau de l'interface métallique et présentent le métal en bas, la couche de magnétite et la couche contenant du silicium au-dessus. Pour les deux échantillons P285NH et Armco, la couche de magnétite apparaît continue et d'une centaine de nanomètre minimum d'épaisseur. La couche riche en silicium est désolidarisée de la couche interfaciale d'oxyde et présente des fissures.

A l'échelle nanométrique, les caractérisations des CPC contenant du silicium, la couche interfaciale ainsi que les couches carbonatées sont décrites dans des paragraphes séparés.

#### 2.2.3.1. Couches contenant du silicium

Pour caractériser la morphologie des phases localisées dans les zones contenant du silicium, des images MET en Haute Résolution ont été acquises.

Pour l'échantillon P285NH, la couche de sidérite des PCI comporte des zones contenant du Si identifié en MEB-EDS. Les images MET acquises entre les grains de sidérite révèle la présence d'agrégats en feuillet compatibles avec la morphologie des silicates de fer (Figure 37A). De même pour l'échantillon Armco, les images MET acquises dans la couche de silicates de fer révèlent une organisation désordonnée en feuillets de petite taille (Figure 37B).

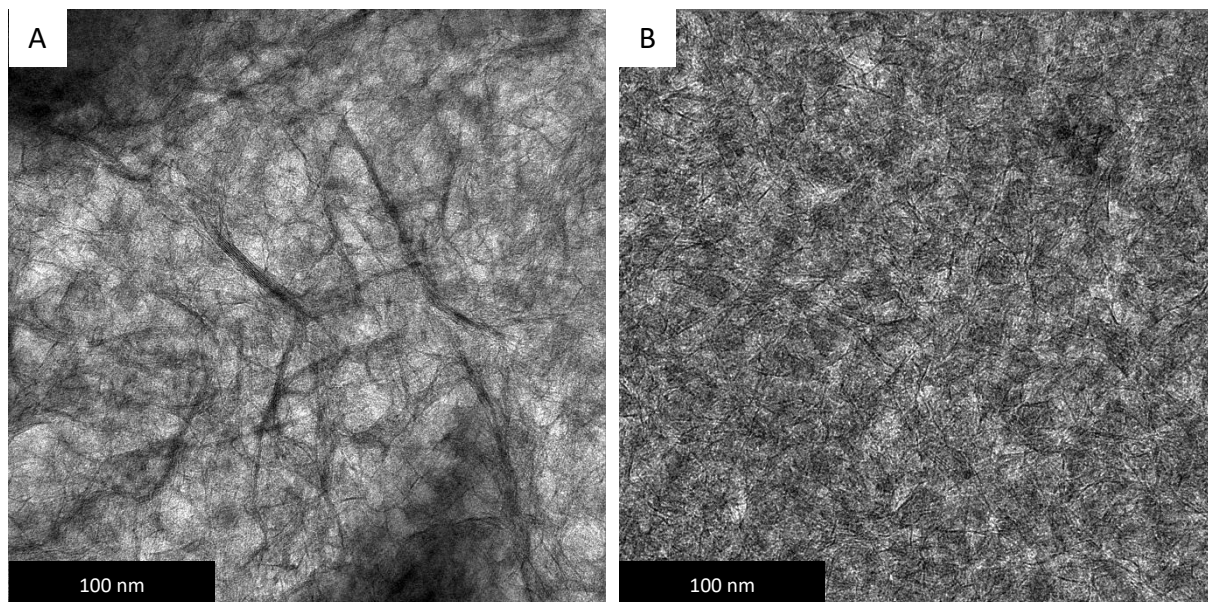


Figure 37- Images MET acquises entre les grains de sidérite des PCI pour l'échantillon P285NH et dans la couche de silicate de fer pour l'échantillon Armco

Pour déterminer la structure cristalline, des analyses STXM/XANES au seuil K du silicium et L du fer ont été collectées. Pour les deux seuils d'absorption, la localisation des cartographies hyperspectrales acquises sont superposés à la Figure 35E et F. Les résultats ont été extraits de chaque analyse par PCA et clustering. Les résultats sont présentés en Figure 38. Les spectres d'absorption au seuil L du fer présentent des différences d'intensité entre les raies L3a et L3b (Figure 38A). Pour P285NH, la raie L3b est plus intense que la raie L3a, suggérant une proportion en Fe<sup>III</sup> plus importante qu'en Fe<sup>II</sup>, et inversement pour Armco.

Le spectre acquis sur l'échantillon P285NH comporte majoritairement du Fe<sup>III</sup> à hauteur de 84% contre 16% de Fe<sup>II</sup>. D'autres spectres d'absorption acquis au seuil L du fer sur les silicates de fer pour l'échantillon P285NH mettent en avant que ce rapport est variable (ANNEXE C). Le spectre acquis sur l'échantillon Armco comporte sensiblement les mêmes teneurs en Fe<sup>III</sup> et Fe<sup>II</sup> (48% et 52% respectivement).

En revanche, les deux spectres d'absorption expérimentaux des échantillons P285NH et Armco acquis au seuil K du silicium, présentent des similitudes (Figure 38B) : un pic majoritaire à 1866,0 eV (pic A) et deux bandes minoritaires à 1856,5 eV (C) et à 1861,9 eV (D). Les régressions linéaires effectuées sur ces spectres avec le meilleur ajustement conduisent à une composition de 85% de

nontronite ( $\text{Na}_{0,4}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) et de 15% de phase amorphe ( $\text{SiO}_2$ ). Ce résultat, complété des analyses de la composition chimique par EDS pour les échantillons P285NH et Armco, suggèrent la présence d'un composé de type nontronite exempt de sodium et d'aluminium, et avec une proportion variable de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

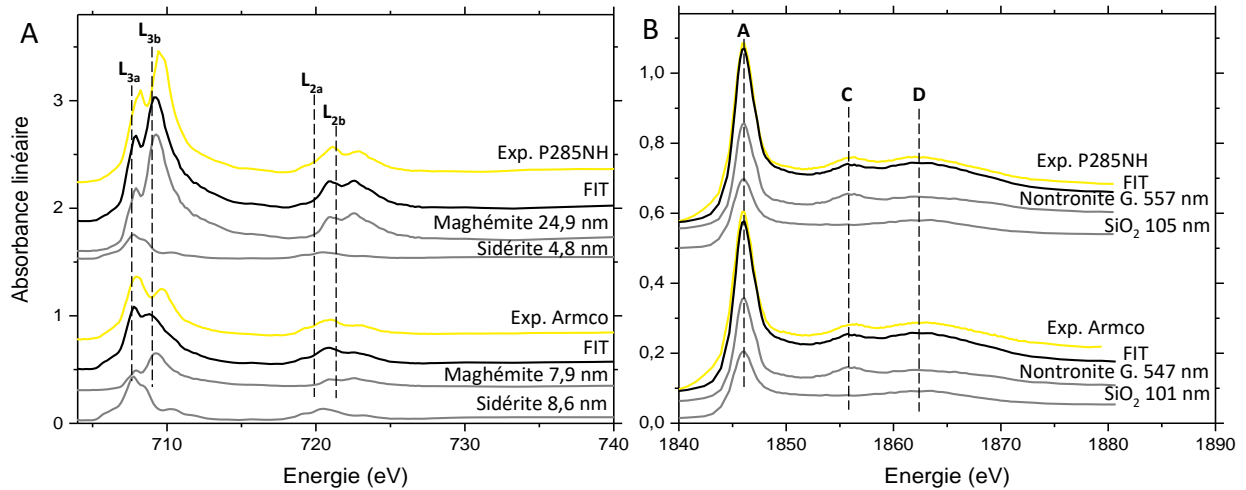


Figure 38- Spectres d'absorption expérimentaux (jaune) au seuil L du fer (A) et K du silicium (B) pour Armco et P285NH et ajustements associés.

### 2.2.3.2. Couche interfaciale

La couche interfaciale plus claire au contact du métal a été caractérisée en STXM/XANES au seuil d'absorption L du fer. Pour chaque cartographie hyperspectrale, un premier traitement de données a été effectué en utilisant une décomposition en valeur singulière à partir de référence de  $\text{Fe}^0$  (métal),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (sidérite) et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (maghémite). Les résultats sont présentés sous forme de recouvrements RVB superposés aux images STEM en Figure 39.

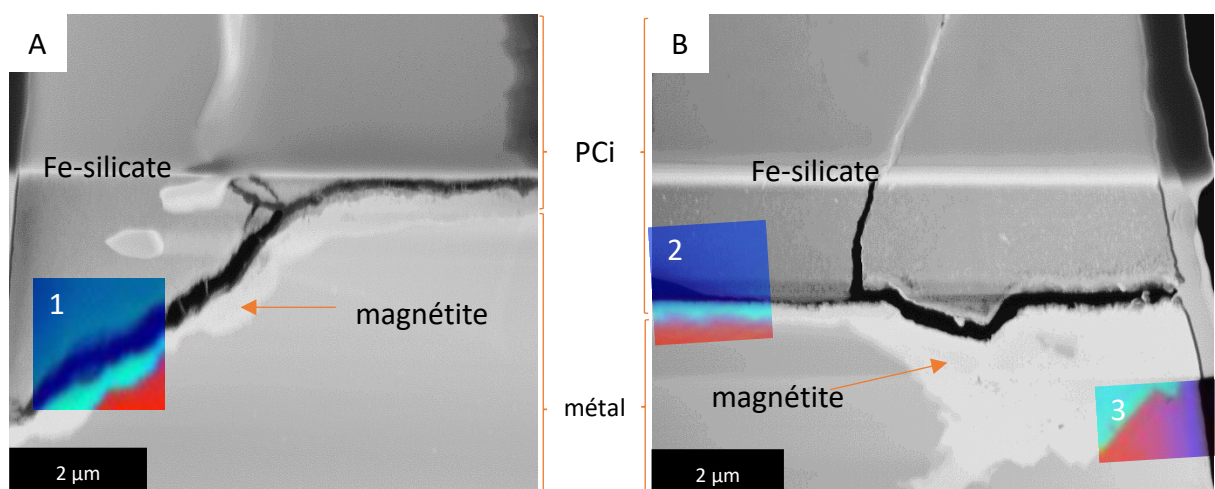


Figure 39- Images des lames minces obtenues en STEM et visualisation de la répartition des 3 composantes :  $\text{Fe}^0$  (rouge),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (bleu),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (vert) réalisée sur toutes les cartographies acquises sur les lames du faciès secondaire des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. STXM/XANES



Sur les cartographies hyperspectrales 1 et 2, une couche verte d'épaisseur 120 à 400 nm est mise en évidence au contact du métal. Celle-ci peut être reliée à la couche plus claire observée sur les images STEM en HAADF de l'interface M/CPC. Sur la cartographie hyperspectrale 3, une zone verte est visible en haut à gauche. Celle-ci peut être corrélée à la couche gris clair au contact du métal. Seule une partie de cette couche est visible sur l'analyse, son épaisseur étant supérieure à la taille de la cartographie dans cette région de la lame ( $>2 \mu\text{m}$ ), comme observé en Figure 39B.

Les échantillons P285NH et Armco présentent donc du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à l'interface M/CPC.

Les analyses STXM/XANES ont été complétées par des analyses MET-SAED afin de compléter l'identification des oxydes de fer à l'échelle nanométrique. Comme pour les faciès de corrosion précédents, des diffractogrammes électroniques ont été acquis sur les îlots contenant du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  préalablement identifiés en STXM/XANES (Figure 40). Les taches de diffraction sont caractéristiques de la présence d'un oxyde de fer de type maghémite/magnétite. L'absence de tache de diffraction à  $1,689 \text{ nm}^{-1}$  ( $5,9 \text{ \AA}$ ) suggère un oxyde de type magnétite.

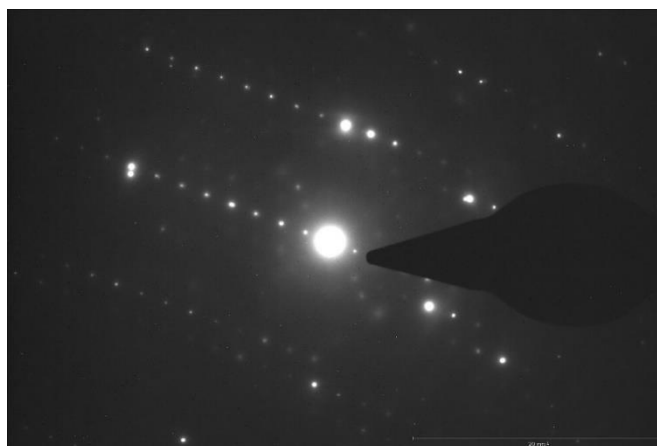


Figure 40- Diffractogramme acquis sur une zone riche en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  identifiées en STXM/XANES sur le faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois

L'objectif de l'opercule a été positionné sur une tache de diffraction caractéristique des oxydes de fer et les lames ont été observés en champ sombre (Figure 41A et B) pour visualiser toutes les cristallites diffractant dans la même orientation.

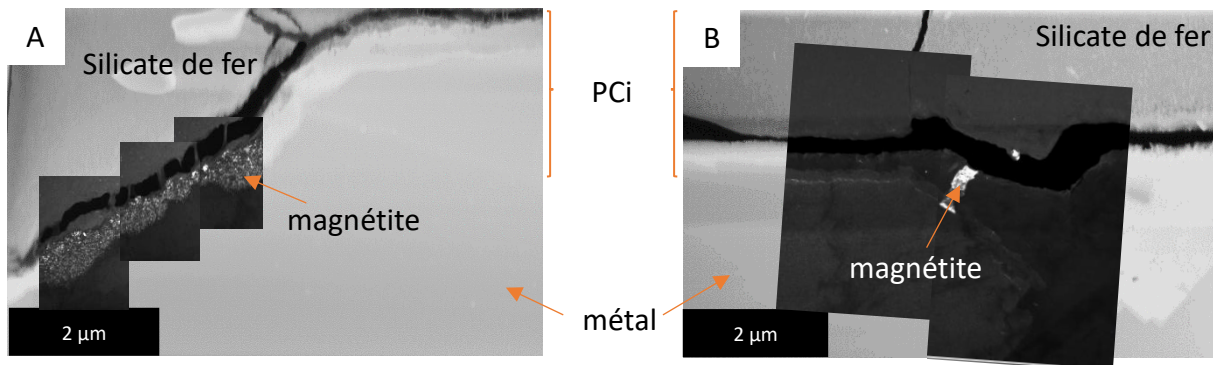


Figure 41- Visualisation de la présence de grains de magnétite à l'interface M/CPC pour les échantillons P285NH (A) et Armco (B). Superposition d'images MET en champs sombre sur l'image STEM HAADF des lames.

Pour l'échantillon P285NH, la couche d'oxyde apparaît plus brillante sur l'image en champ sombre (Figure 41A) avec des cristallites de diamètre inférieur à 100 nm.

Pour l'échantillon Armco, quelques cristallites apparaissent plus brillantes sur les images en champ sombre (Figure 41B) avec une taille maximum de 300 nm. Les grains de magnétite ont donc des orientations différentes à l'interface M/CPC

### 2.2.3.3. Îlots d'oxyde présent dans la couche de carbonate

Les lames de 100 nm d'épaisseur dans les couches de carbonates de fer ont été sondés en champ sombre, à partir du même procédé que pour l'étude MET de l'interface M/CPC décrite dans la partie 2.2.3.2. Les résultats sont présentés en Figure 42. Pour les échantillons P285NH et Armco, des îlots brillants de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres de diamètre apparaissent dans les couches carbonatées.

Pour l'échantillon P285NH, les distances  $d_{hkl}$  des plans de diffraction de la cémentite ont été comparées à celles des oxydes de fer pour vérifier qu'il n'y ait pas d'interférence entre les différentes phases. L'absence de  $d_{hkl}$  supérieur à 3,40 Å pour la cémentite et l'utilisation du  $d_{hkl}$  à 4,8 Å pour mettre en évidence les oxydes de fer permet de confirmer que ces îlots correspondent bien à des oxydes de fer de type magnétite/maghémite.

Pour l'échantillon Armco, les îlots plus brillants sont présents dans les couches de carbonates internes mais aucun îlot n'est observé dans la couche de carbonate externe. Par ailleurs, les îlots observés semblent agencés en liserés dans les couches de carbonate.

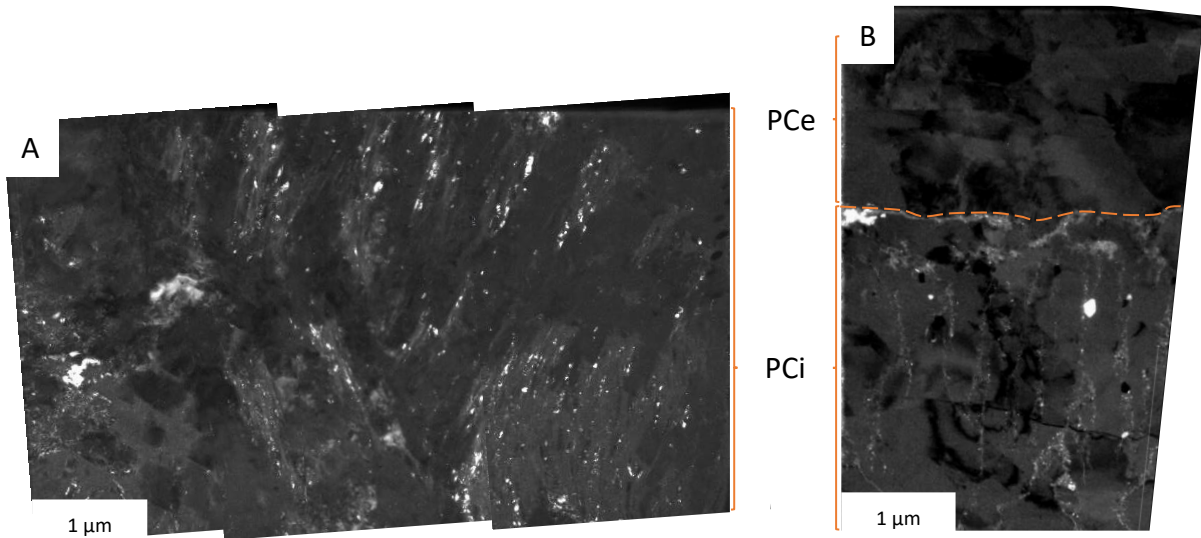


Figure 42- Localisation des grains nanométriques de magnétite dans les couches carbonatées sur le faciès secondaire des échantillons P285NH (A) et Armco (B) corrodés pendant 3 mois. Images MET en champ sombre.

#### 2.2.4. Bilan

Pour résumer, la Figure 43 présente un schéma de synthèse du faciès de corrosion secondaire pour les échantillons P285NH et Armco après trois mois de corrosion.

Pour les échantillons P285NH et Armco, les CPC comportent un agencement des couches de corrosion similaire.

A l'interface M/CPC, une couche adhérente au substrat métallique formée d'oxyde de  $Fe^{II/III}$  a été identifiée comme étant de la magnétite en spectroscopie Raman et par diffraction électronique. Cette couche a une épaisseur allant d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres. Elle est en contact en externe avec une couche fissurée de silicate de  $Fe^{II/III}$  de structure similaire à celle de la nontronite. Enfin, une bi-couche de sidérite calcinée dont l'interface délimite les PCi des P285NH complète la CPC en externe. Ces couches carbonatées comportent des variations locales de composition en calcium et fer. Pour l'échantillon P285NH, la sidérite des PCi comporte des îlots de silicates de fer qui semblent avoir précipité dans sa porosité. Pour les deux échantillons, la sidérite des PCi comporte des îlots nanométriques de magnétite. Pour l'échantillon Armco, ces îlots semblent former des liserés.

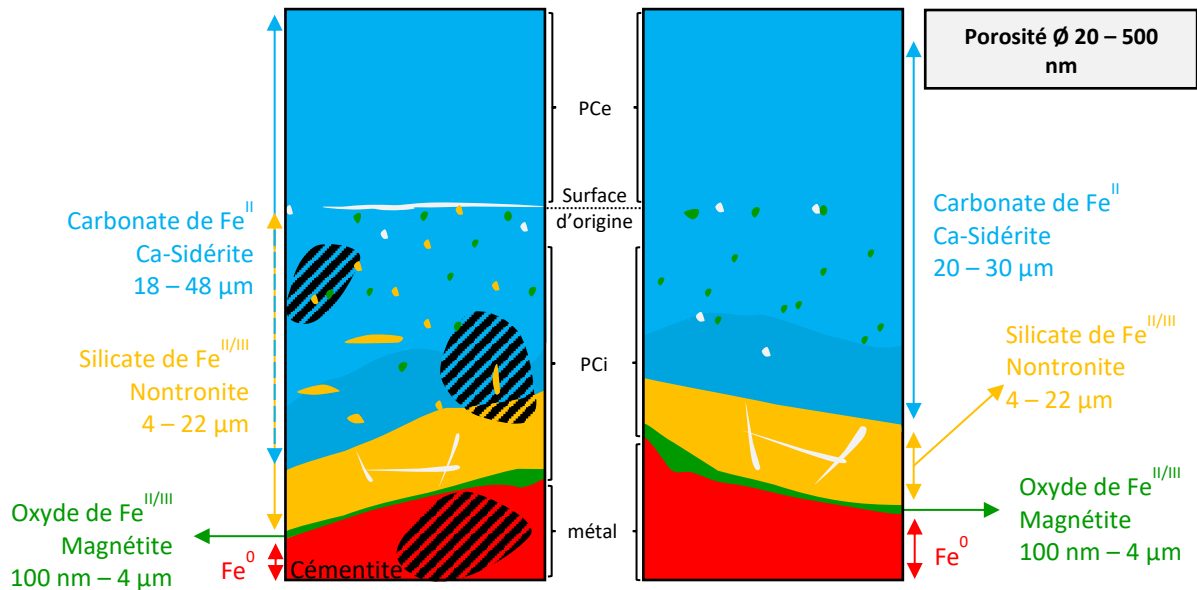


Figure 43- Schéma de synthèse du faciès de corrosion secondaire pour les échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite) après 3 mois de corrosion dans l'eau porale synthétique du Cox à 120°C

### 3. Bilan de la caractérisation chimique des systèmes de corrosion

La caractérisation morphologique, élémentaire et structurale des faciès de corrosion après 1 et 3 mois de corrosion dans une solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox à 120°C a révélé la présence d'une CPC formée sur toute la périphérie des échantillons.

Après 1 et 3 mois, cette CPC est principalement composée d'une bicouche de sidérite calcifiée  $Fe_xCa_yCO_3$  (avec  $x + y = 1$ ). La délimitation entre la couche interne et la couche externe de sidérite a été attribuée à la surface d'origine des substrats métalliques.

Pour l'échantillon P285NH, la sidérite des PCi est poreuse et très peu adhérente à la sidérite des PCe. En comparaison, les PCi et PCe de l'échantillon Armco sont adhérentes l'une à l'autre et la sidérite des PCi présente une porosité beaucoup plus faible que l'échantillon P285NH.

Pour les deux échantillons, de la magnétite  $Fe_3O_4$  a été caractérisée dans la sidérite des PCi sous forme d'îlots nanométriques et à l'interface M/CPC sous forme d'îlots nano à micrométriques.

Après 3 mois de corrosion, une couche de silicate de fer de type nontronite a également été caractérisée localement à l'interface M/CPC, complétée d'une couche continue de magnétite de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur.



# **Chapitre 5 : Etude du transport des espèces dans les couches de produits de corrosion**

La réaction anodique d'oxydation du fer induit la formation d'ions  $Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$  et d'électrons. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les ions ferreux et/ou ferriques peuvent réagir avec les espèces en solution provenant de l'environnement, pour former de la sidérite, de la nontronite et de la magnétite, formant ainsi des couches de produits de corrosion.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés de transport de l'électrolyte dans ces produits de corrosion. Une première série d'étude menée en milieu deutéré permettra d'étudier la perméabilité à l'eau des couches de produits de corrosion. Une seconde étude menée à partir d'une remise en corrosion en milieu dopé  $^{13}C$  permettra de localiser les zones de précipitation des espèces carbonatées des couches de produits de corrosion. L'ensemble de ces expériences permettra de mieux comprendre les propriétés de transport des espèces lors de la corrosion de ces systèmes.

## 1. Etude de la perméabilité des CPC par traçage au deutérium

Cette étude reprend le principe de traçage de la diffusion de l'eau dans les CPC à l'aide d'eau deutérée présenté par Leon *et al.* [1]. L'objectif est de cibler les propriétés de transport de l'eau dans les couches de produits de corrosion formées autour des échantillons métalliques. Pour cela, les échantillons corrodés ont été ré-immersés dans une solution deutérée désaérée à température ambiante. Après 10 jours, les échantillons ont été séchés, enrobés en résine, découpés en coupe transversale et polis pour être analysés par ToF-SIMS. Les analyses ToF-SIMS ont permis de déterminer les différents éléments constitutifs de la zone analysée (métal, magnétite, sidérite, nontronite) ainsi que les enrichissements en deutérium.

### 1.1. Echantillons corrodés pendant 1 mois

Pour chaque échantillon, une zone comprenant toutes les phases constitutives des couches de produits de corrosion, magnétite et bicouche de sidérite, a été observée en microscopie optique ou électronique à balayage puis analysée par ToF-SIMS. Les résultats sont présentés sous forme d'images ioniques des fragments caractéristiques des phases constitutives de la zone étudiée et du deutérium.

#### 1.1.1. Echantillon P285NH

Pour l'échantillon P285NH, la zone étudiée est présentée en Figure 1. La micrographie optique permet d'identifier la morphologie de la zone étudiée et de localiser, en accord avec les résultats du chapitre 4, chaque phase constitutive de cette région. Le métal apparaît en blanc en bas de l'image, un îlot de magnétite micrométrique gris clair se situe à l'interface M/CPC suivi de la bicouche de

sidérite. Les couches interne et externe de sidérite peuvent se différencier par la présence de cémentite identifiable par la morphologie en lamelles dans la sidérite interne.

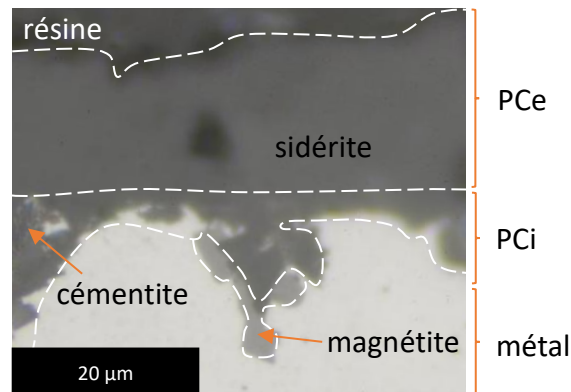


Figure 1- Observation en microscopie optique de la région analysée en ToF-SIMS, échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois

L'analyse par ToF-SIMS permet d'obtenir une image de la distribution de chaque fragment d'intérêt sur la zone analysée. Les différentes phases constitutives de cette zone sont représentées sous forme d'une superposition d'images ioniques à partir des fragments suivants (Figure 2A) :  $\text{FeFe}^-$  en rouge (métal),  $\text{FeO}^-$  en vert (magnétite) et  $\text{CO}_2^-$  en bleu (sidérite). Le résultat montre que les trois constituants sont bien distincts les uns des autres. Le métal, les îlots de magnétite à l'interface M/CPC et la sidérite sont bien identifiées. Cette image a été comparée à la Figure 2B présentant l'image ionique du rapport  $^2\text{H}/\text{H}^-$  afin de localiser les enrichissements en deutérium dans la zone observée. D'après ces figures, la détection de deutérium est faible dans le métal et la magnétite tandis que la présence de ce fragment  $2\text{H}^-$  est identifiée dans les couches interne et externe de sidérite. De plus, le deutérium semble être localisé préférentiellement dans la sidérite interne.

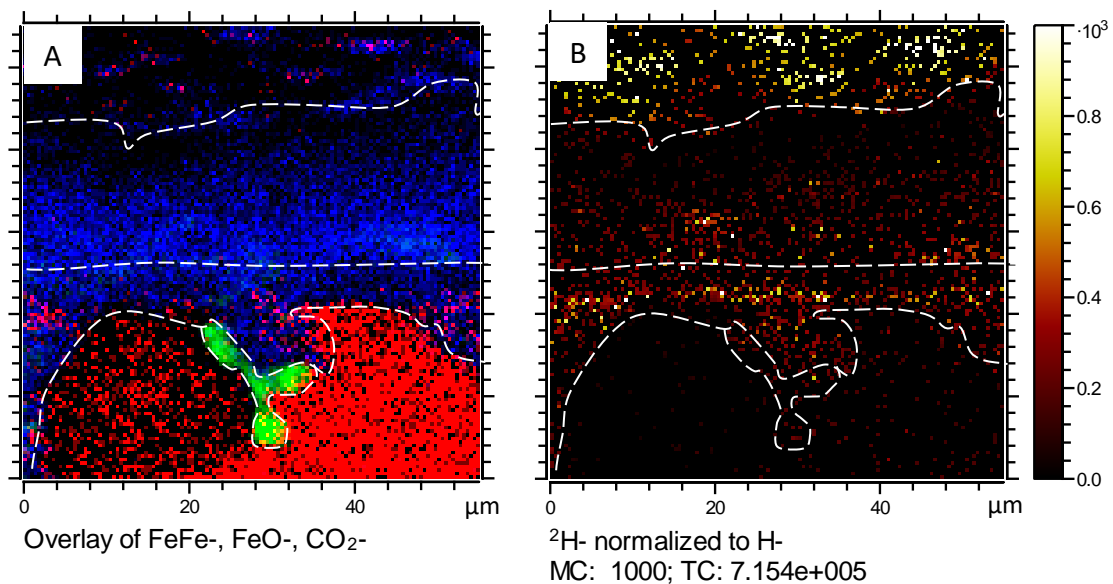


Figure 2- Images ioniques (A) superposition des images ioniques des fragments  $\text{FeFe}^-$  (rouge),  $\text{FeO}^-$  (vert) et  $\text{CO}_2^-$  (bleu), (B) Image ionique du rapport  $^2\text{H}/\text{H}^-$ , échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois. ToF-SIMS, mode burst.



Afin de vérifier ces tendances, l'enrichissement en deutérium  $\delta_D$  (fractionnement isotopique en deutérium) a été calculé pour chaque zone correspondant à une phase homogène par comparaison avec une référence d'un échantillon non immergé en eau deutérée (Chapitre 2). Pour cela, des régions d'intérêt ou ROI (Region Of Interest) ont été tracées sur chaque cartographie à partir d'un seuillage effectué sur l'image superposée des constituants de la Figure 2A. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Ainsi, après 10 jours d'immersion, le métal, la magnétite et les couches carbonatées présentent un enrichissement en deutérium. L'enrichissement en deutérium est nettement plus important dans les sidérites externe et interne ( $\delta_D$  vaut 5,58 et 6,70 respectivement) que dans la magnétite ou le métal ( $\delta_D= 1,54$  et  $0,96$  respectivement). La présence de deutérium dans le métal est ici liée à la capacité de diffusion de l'hydrogène (ou deutérium) à diffuser dans le substrat métallique. La source de deutérium privilégiée ici est une formation par réaction de corrosion [2]. Cela implique donc que pour l'échantillon P285NH, l'expérience d'immersion en milieu deutéré a engendré une reprise de la corrosion. Ce phénomène a également été identifié dans les expériences d'immersion en milieu deutéré d'analogues archéologiques [3].

Tableau 1- Fractionnement isotopique  $\delta_D$  dans les différentes phases pour l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois.

ROI	$\delta_D$	+/- $2\sigma$
Sidérite externe	5,58	0,20
Sidérite interne	6,70	0,22
Magnétite	1,54	0,06
Métal	0,96	0,05

### 1.1.2. Echantillon Armco

Pour l'échantillon Armco, la zone étudiée est présentée en Figure 3.

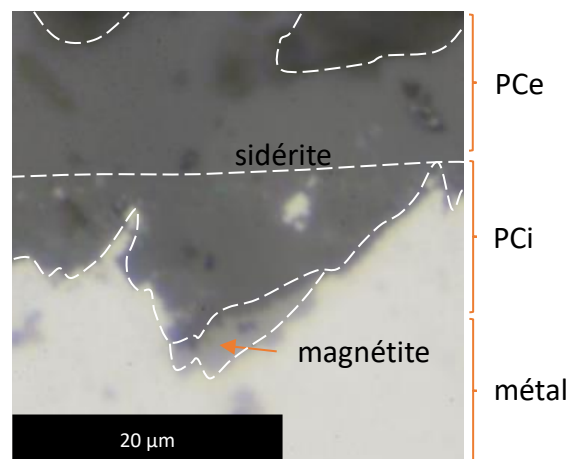


Figure 3- Observation en microscopie optique de la région analysée en ToF-SIMS, échantillon Armco corrodé pendant 1 mois

La micrographie optique permet d'identifier, en accord avec le chapitre 4 morphologie et nature des CPC, la morphologie de la zone étudiée et de localiser chaque phase constitutive de cette région. Le métal apparaît en blanc en bas de l'image, un îlot de magnétite micrométrique gris clair se situe à l'interface M/CPC suivi en zone plus externe de la bicouche de sidérite.

Comme pour l'échantillon P285NH, l'interface M/CPC de l'échantillon Armco a été analysée par ToF-SIMS. La superposition des images des ions caractéristiques du métal, de la magnétite et de la sidérite (Figure 4A) permet d'identifier ces trois constituants dans la zone étudiée. Le métal, l'îlot micrométrique de magnétite et les deux couches de sidérite sont ainsi identifiées. Par comparaison de cette image avec l'image normalisée  $^2\text{H}/\text{H}^-$ , les zones d'enrichissement en deutérium sont localisées sur la zone étudiée (Figure 4B). Ici encore, le métal et la magnétite semblent moins enrichis en deutérium que les couches interne et externe de sidérite. De plus, le deutérium semble plus abondant dans la sidérite interne que dans la sidérite externe.

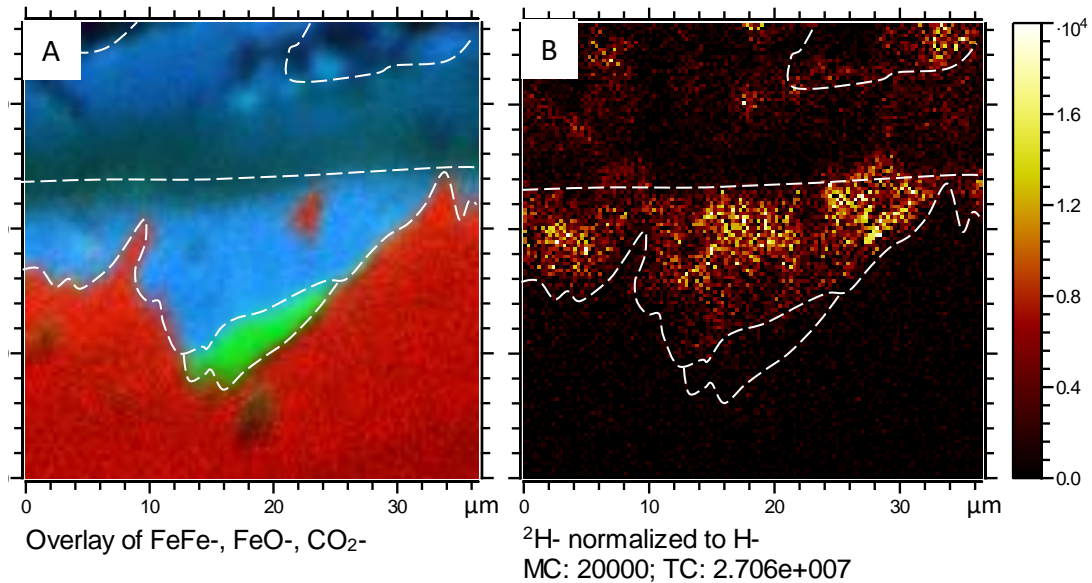


Figure 4- Images ioniques (A) superposition des images ioniques des fragments  $\text{FeFe}^-$  (rouge),  $\text{FeO}^-$  (vert) et  $\text{CO}_2^-$  (bleu) (B). Image ionique du rapport  $^2\text{H}/\text{H}^-$ , échantillon Armco corrodé pendant 1 mois

Le calcul des rapports isotopiques sur des régions d'intérêt a permis d'estimer l'enrichissement en deutérium pour chacune de ces zones et les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Comme pour l'échantillon P285NH, toutes les phases des CPC montrent un enrichissement en deutérium. En revanche, la mesure réalisée sur le métal indique l'absence de deutérium dans le métal. L'enrichissement en deutérium est nettement plus important dans les sidérites externe et interne (3,54 et 4,71 respectivement) que dans la magnétite (0,56).

En comparaison à l'échantillon P285NH, l'absence de deutérium dans le métal pour l'échantillon Armco suggère que l'immersion en milieu deutéré n'a pas engendré de phénomène de corrosion détectable du substrat métallique [2].

Tableau 2- Fractionnement isotopique  $\delta_D$  dans les différentes phases pour l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois. (n.d. non détecté)

ROI	$\delta_D$	+/- $2\sigma$
Sidérite externe	3,54	0,21
Sidérite interne	4,71	0,50
Magnétite	0,56	0,05
Métal	n.d.	0,003

Les mesures d'isotopie mettent en évidence un enrichissement en deutérium dans toutes les CPC pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant un mois. Pour les deux nuances d'acier, la bicouche de sidérite est plus perméable à l'eau que la magnétite. De plus, les couches de sidérite interne présentent un enrichissement en deutérium plus élevé que les couches de sidérite externe. Ceci peut être lié à la porosité plus élevée dans la couche interne observée dans le chapitre morphologie et nature des CPC.

L'enrichissement en deutérium dans le substrat métallique pour l'échantillon P285NH indique un processus de corrosion pendant l'immersion qui n'a pas été détecté pour l'échantillon Armco.

## 1.2. Echantillons corrodés pendant 3 mois, faciès secondaire

Pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois, la perméabilité des CPC a été investiguée pour le faciès secondaire. Pour rappel, ce faciès comporte des produits de corrosion interne (magnétite, nontronite et sidérite) et des produits de corrosion externe (sidérite). Les différences avec le faciès de corrosion des échantillons corrodés pendant 1 mois sont la présence locale d'une couche de nontronite de quelques micromètres d'épaisseur et d'une couche nanométrique à micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC.

### 1.2.1. Echantillon P285NH

Pour l'échantillon P285NH, la zone étudiée est présentée sur l'image MEB de la Figure 5. Cette image acquise en électrons rétrodiffusés permet d'identifier la morphologie de la zone étudiée et de localiser chaque phase constitutive de cette région. Le métal apparaît en blanc en bas de l'image, suivi des couches de produits de corrosion interne (nontronite et sidérite), comportant des lamelles de cémentite. Une fissure sépare les produits de corrosion internes des produits de corrosion externes (sidérite). A noter que cette fissure semble en partie remplie de produits de corrosion, probablement à cause des mouvements du polissage mécanique. Nous ne les prendrons pas en compte dans cette analyse.

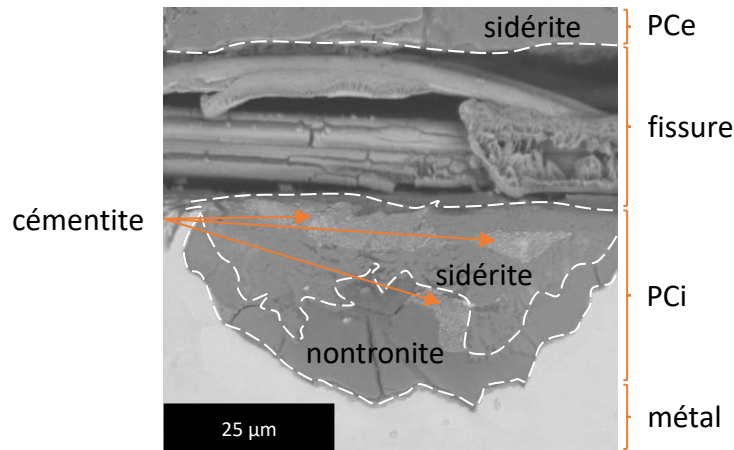


Figure 5- Image MEB en électrons rétrodiffusés de la région analysée en ToF-SIMS sur le faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois

Comme pour les échantillons précédents, dans le but de localiser les différentes phases constitutives de cette zone, une superposition d'images ioniques a été réalisée avec les fragments ioniques suivants :  $\text{FeFe}^-$  en rouge (métal),  $\text{FeO}^-$  en vert (magnétite),  $\text{CO}_2^-$  en bleu (sidérite) et  $\text{Si}^-$  en jaune (nontronite). Le résultat est présenté en Figure 6A. Cette superposition permet de distinguer nettement la délimitation entre le métal, la couche de silicate de fer et les couches de carbonate de fer. A noter que la résolution de la technique ne permet pas de visualiser la magnétite (vert) à l'interface M/CPC. Les produits de corrosion externes au-delà de la fissure, ne sont pas visibles sur l'acquisition.

L'image ionique du rapport  $^2\text{H}/\text{H}^-$  présentée en Figure 6B permet de localiser les enrichissements en deutérium et montre que la couche de silicate de fer est plus enrichie en deutérium que la couche de sidérite.

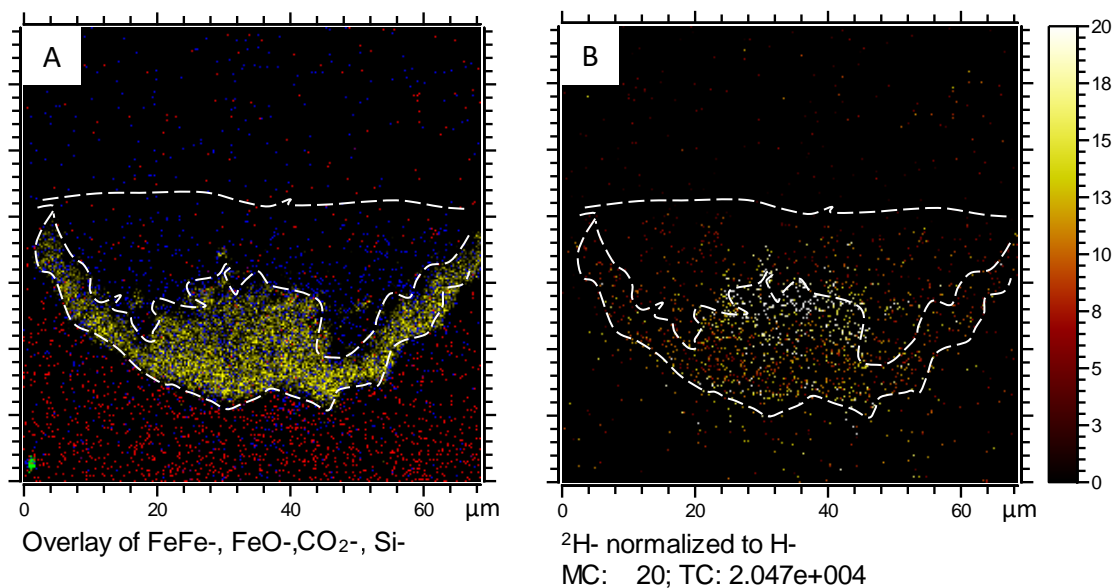


Figure 6- Images ioniques (A) superposition des images ioniques des fragments  $\text{FeFe}^-$  (rouge),  $\text{FeO}^-$  (vert),  $\text{CO}_2^-$  (bleu) et  $\text{Si}^-$  (jaune) (B). Image ionique du rapport  $^2\text{H}/\text{H}^-$ , échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois.

L'enrichissement en deutérium de chaque phase a été calculé à partir de la formule de la déviation relative  $\delta_D$  du rapport isotopique par rapport à la valeur de référence. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Le métal, la nontronite et la sidérite interne comportent un enrichissement en deutérium. Comme observé sur l'image ionique du rapport  $^2\text{H}^-/\text{H}^-$ , ce calcul confirme que l'enrichissement en deutérium est supérieur dans la couche de nontronite ( $\delta_D = 74,2$ ) par rapport à celui de la couche de sidérite ( $\delta_D = 35,1$ ).

Tableau 3- Enrichissement en deutérium dans l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois (en  $\delta_D$ ).

ROI	$\delta_D$	+/- $2\sigma$
Sidérite interne	35,1	1,04
Nontronite	74,2	2,22
Métal	5,9	0,17

Comme pour l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois, la présence de deutérium dans le métal est ici liée à la capacité de diffusion de l'hydrogène (ou deutérium) à diffuser dans le substrat métallique. La source de deutérium privilégiée ici est une formation par réaction de corrosion [2]. L'immersion en milieu deutéré de l'échantillon P285NH a donc engendré un processus de corrosion.

### 1.2.2. Echantillon Armco

Pour l'échantillon Armco, la zone étudiée est présentée en Figure 7.

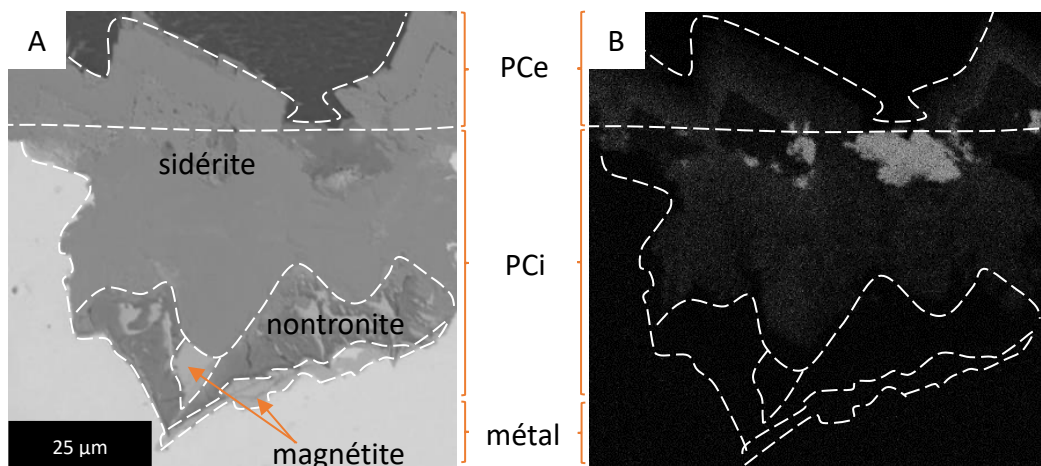


Figure 7- Image MEB en électrons rétrodiffusés (A) de la région analysée en ToF-SIMS et localisation des zones plus riches en calcium sur la cartographie EDS de Ca (B) sur le faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois

L'image MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 7A) permet d'identifier la morphologie de la zone étudiée et de localiser chaque phase constitutive de cette région. Le métal apparaît en blanc en bas de l'image, suivie successivement des couches de produits de corrosion (magnétite, nontronite, sidérite). La sidérite présente des intensités de gris différentes sur l'image MEB. Les zones grises sur

l'image en électrons rétrodiffusés comportent une teneur en calcium plus élevée (jusqu'à 45 % mass. contre 5-10 % m. dans le reste des CPC carbonatées), comme observé sur la cartographie EDS du Ca (Figure 7B).

Pour différencier spatialement les quatre constituants de la région étudiée, une superposition d'images ioniques a été réalisée, comme pour l'échantillon P285NH. Le résultat est présenté en Figure 8A. Cette superposition permet de distinguer le métal et les différentes couches de produits de corrosion qui constituent la zone étudiée. L'observation de la perméabilité au D<sub>2</sub>O des CPC a été effectuée par l'acquisition de l'image ionique du rapport <sup>2</sup>H/H. Le résultat est présenté en figure 8B. Le métal, la magnétite et la couche interne de sidérite apparaissent moins enrichis en deutérium que la couche de nontronite. Dans les CPC carbonatées, des zones plus enrichies en deutérium apparaissent et peuvent être corrélées aux zones enrichies en calcium observées en Figure 7B.

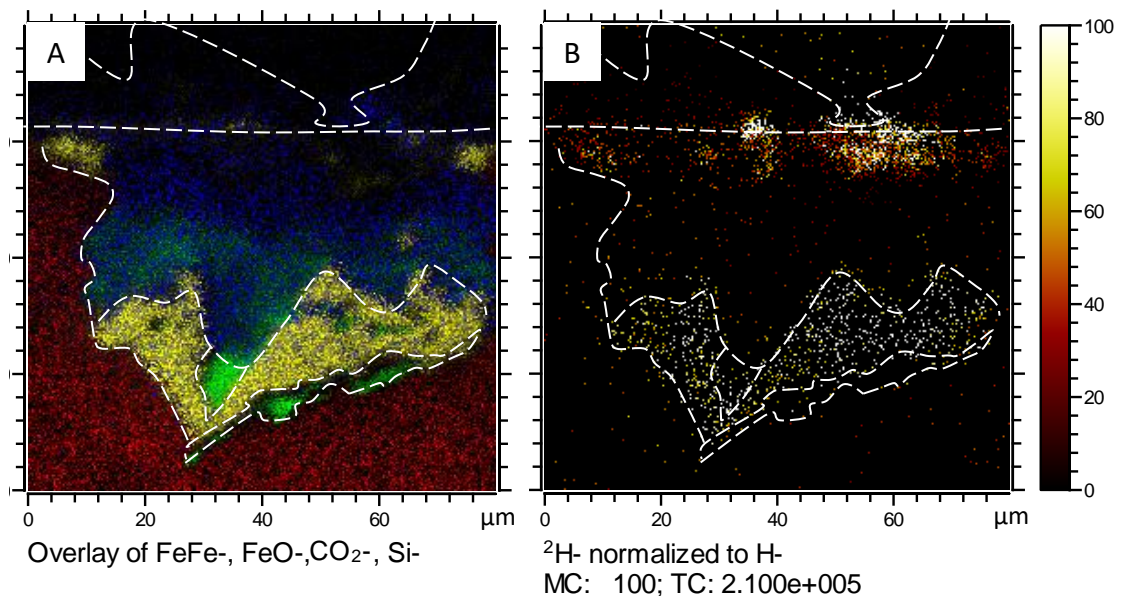


Figure 8- Images ioniques (A) superposition des images ioniques des fragments FeFe<sup>-</sup> (rouge), FeO<sup>-</sup> (vert), CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (bleu) et Si<sup>-</sup> (jaune) (B). Image ionique du rapport <sup>2</sup>H/H, échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. ToF-SIMS mode burst.

L'enrichissement isotopique en deutérium de chaque phase a été calculé à partir de la formule de la déviation relative  $\delta_D$  du rapport isotopique par rapport à la valeur de référence. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Toutes les CPC apparaissent enrichies en deutérium. En revanche, dans le métal on retrouve l'abondance naturelle du deutérium.

L'enrichissement en deutérium est nettement plus important dans les couches carbonatées ( $\delta_D = 4,7$  en externe,  $\delta_D = 13,6$  en interne) et silicatées ( $\delta_D = 7,2$ ) que dans la couche de magnétite ( $\delta_D = 1,5$ ). A noter qu'en présence d'une région plus riche en calcium qu'en fer dans les CPC carbonatées, l'enrichissement atteint  $\delta_D = 92,7$ . L'enrichissement en deutérium dans les CPC carbonatées augmente donc fortement lorsque la proportion de calcium est plus importante.

Comme pour l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois, l'absence de deutérium dans le métal pour l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois suggère que l'immersion en milieu deutéré n'a pas engendré de phénomène de corrosion du substrat métallique détectable [2].

Tableau 4- Enrichissement en deutérium  $\delta_D$  dans l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois.

ROI	$\delta_D$	+/- $2\sigma$
Sidérite externe	4,7	0,14
Sidérite interne	13,6	0,43
Nontronite	7,2	0,29
Magnétite	1,5	0,05
Métal	N.D.	0,013

Pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois, la détection du deutérium met donc en avant la perméabilité des CPC. La perméabilité à l'eau est nettement plus faible dans la magnétite que dans le reste des CPC carbonatées. De plus, sur l'échéance trois mois la couche de corrosion silicatée semble plus perméable à l'eau deutérée que les couches carbonatées. Ceci pourrait être relié aux propriétés gonflantes et à la capacité d'échange ionique de ces matériaux riches en silicium de la famille des smectites dont fait partie la nontronite [4].

L'échantillon Armco permet des observations complémentaires sur l'influence du calcium sur la perméabilité des couches carbonatées ainsi que la perméabilité des zones comportant des oxydes de fer. La proportion de calcium dans la sidérite semble jouer un rôle important dans la perméabilité des couches carbonatées car il existe une corrélation entre une teneur plus élevée en calcium dans une structure carbonatée et la quantité de deutérium détectée. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est l'influence du calcium sur la porosité de la sidérite qui est augmentée par cet élément présent dans la structure cristalline de cette phase. En revanche, la pénétration du deutérium est plus faible à l'interface M/CPC en présence de magnétite démontrant le caractère moins poreux de cette zone.

Enfin, comme pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 mois, la présence de deutérium dans le métal de l'échantillon P285NH suggère une reprise de corrosion pendant l'expérience d'immersion en milieu deutéré pour ce dernier alors que l'échantillon Armco semble ne pas subir de reprise en corrosion lors de l'immersion.

## 2. Diffusion et précipitation des espèces carbonatées dans les CPC: marquage $^{13}\text{C}$

Les résultats précédents ont montré que l'eau deutérée peut diffuser à travers les produits de corrosion. Cette observation a fait émerger la problématique de la diffusion d'ions plus gros dans les CPC ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ , ...). Par ailleurs, la croissance des CPC (en interne ou en externe) reste à définir. Une expérience exploratoire a été mise en place pour tenter de répondre à cette problématique. En partant du postulat que, dans l'eau synthétique désaérée représentative de l'eau porale du Cox, le produit de corrosion prédominant aux temps courts est la sidérite  $\text{FeCO}_3$ , une remise en corrosion en milieu dopé en  $^{13}\text{C}$  d'un échantillon préalablement corrodé a été mise en œuvre. Pour cela, une première phase de l'expérience de corrosion sur 15 jours a permis de faire précipiter des couches carbonatées à partir de composés carbonatés non dopés (proportion de  $^{13}\text{C}$  à l'abondance naturelle, soit 1%). Dans une seconde étape, le système a ensuite été corrodé en conditions dopées à 100% en  $^{13}\text{C}$  (solution et ciel gazeux) pendant 15 jours pour faire précipiter des produits de corrosion carbonatés enrichis en  $^{13}\text{C}$ . Il a ainsi été possible de localiser des enrichissements en  $^{13}\text{C}$  dans les CPC sur un système de corrosion déjà formé.

Un premier résultat acquis sur l'échantillon Armco est présenté en Figure 9. Les analyses ToF-SIMS permettent de localiser les enrichissements en  $^{13}\text{C}$  avec une résolution spatiale de 200 nm grâce à une acquisition en mode burst. L'image ionique de distribution du fragment  $\text{O}^-$  (Fig. 3A) permet de localiser le métal, la CPC et la résine. L'image B de la Figure 9 représente l'image du rapport  $^{13}\text{CHO}_2^- / ^{12}\text{CHO}_2^-$ . Cette image ionique permet de localiser un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  au niveau de l'interface M/CPC.

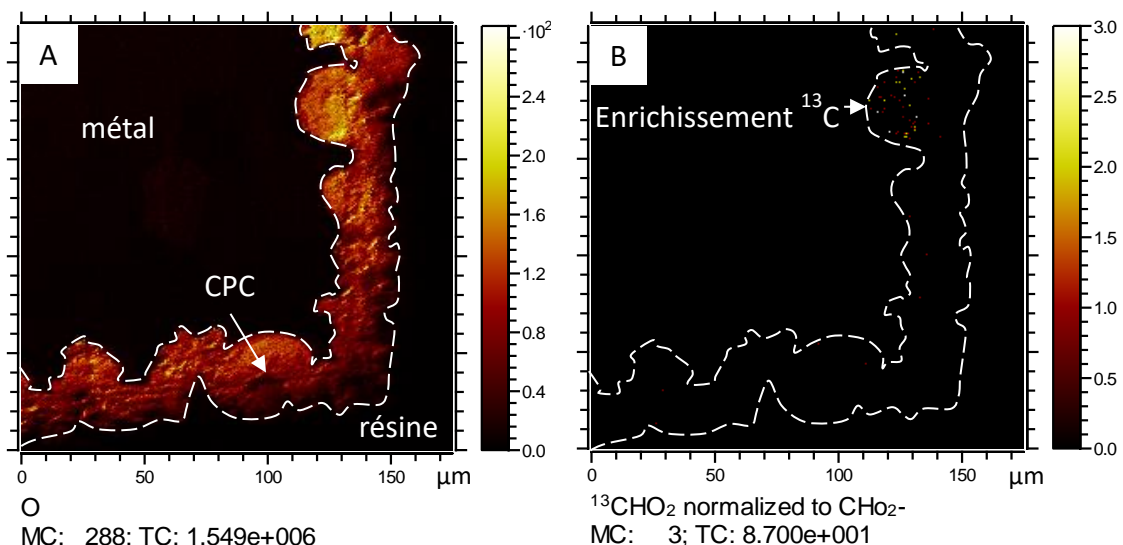


Figure 9- Images ioniques des fragments  $\text{O}^-$  (A) et du rapport  $^{13}\text{CHO}_2^- / ^{12}\text{CHO}_2^-$  (B) acquis sur l'échantillon Armco remis en corrosion pendant 15 jours en environnement dopé en  $^{13}\text{C}$ . ToF-SIMS, mode burst.



Dans un second temps, afin de quantifier les enrichissements en  $^{13}\text{C}$ , une seconde série d'acquisition a été réalisée en mode bunch à une résolution spatiale plus faible ( $1\ \mu\text{m}$ ) mais avec un rendement en ions secondaires plus élevé afin d'extraire des données avec une meilleure statistique de comptage. Les résultats sont présentés en Figure 10. Comme précédemment, l'image ionique du fragment  $\text{O}^-$  permet de localiser les CPC. L'image ionique du rapport  $^{13}\text{CHO}_2^-/^{12}\text{CHO}_2^-$  permet de localiser la zone enrichie en  $^{13}\text{C}$  dans les CPC.

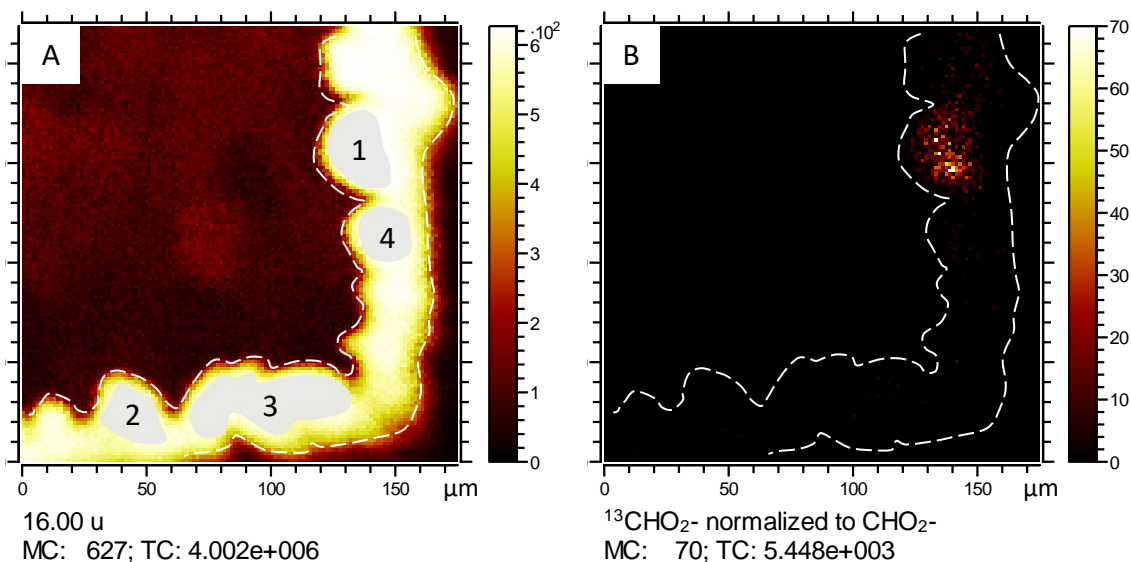


Figure 10- Images ioniques des fragments  $\text{O}^-$  (A) et du rapport  $^{13}\text{CHO}_2^-/^{12}\text{CHO}_2^-$  (B), acquis sur l'échantillon Armco remis en corrosion pendant 15 jours en environnement dopé en  $^{13}\text{C}$ . ToF-SIMS, mode bunch.

Afin de déterminer l'enrichissement en deutérium  $\delta^{13}\text{C}$  dans les CPC, 4 ROIs ont été sélectionnées dans les CPC. La première ROI correspond aux zones pour lesquelles le rapport  $^{13}\text{CHO}_2^-/^{12}\text{CHO}_2^-$  est le plus élevé et les 3 autres ont été sélectionnées aléatoirement dans les CPC. Le calcul a été effectué pour chaque zone par comparaison avec une référence d'un échantillon non immergé dans une solution contenant du  $^{13}\text{C}$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5- Enrichissement en  $^{13}\text{C}$  dans les ROIs sélectionnées dans les CPC de l'échantillon Armco.

ROI	$\delta_{13\text{C}}$	+/- $2\sigma$	$\left(\frac{^{13}\text{CHO}_2^-}{\text{CHO}_2^-}\right) n$ (%)
ROI1	28,1	1,41	44
ROI2	0,0	0,00	1,5
ROI3	0,2	0,01	1,8
ROI4	0,3	0,01	2,0

La ROI1 correspond à la zone identifiée comme enrichie en  $^{13}\text{C}$  sur l'image ionique du fragment  $^{13}\text{CHO}_2^-$ . La déviation du rapport isotopique par rapport à la valeur de référence dans cette région est nettement plus importante que celles observées dans les 3 autres ROIs. Le rapport  $^{13}\text{CHO}_2^-/^{12}\text{CHO}_2^-$

indique 44% de  $^{13}\text{C}$  dans cette ROI1. Ce résultat indique donc la présence d'un mélange  $^{12}\text{C}$  et de  $^{13}\text{C}$  dans la couche carbonatée dans une avancée locale proche du métal.

Les trois autres ROI 2, 3 et 4 examinées présentent une déviation faible du rapport  $^{13}\text{CHO}_2^- / ^{12}\text{CHO}_2^-$  par rapport à la référence avec des valeurs calculées entre 0 et 0,3 +/- 0,01. Cette légère augmentation pourrait être liée soit à des précipitations très locales de phases carbonatées, soit à la diffusion d'espèces carbonatées dans les porosités des CPC.

Les résultats du marquage  $^{13}\text{C}$  montrent la présence d'un léger enrichissement en  $^{13}\text{C}$  dans toutes les CPC, vraisemblablement lié à la diffusion des ions carbonates dans les CPC.

L'identification locale d'enrichissement important en  $^{13}\text{C}$  indique que les processus de corrosion se poursuivent après la formation des CPC carbonatées. La présence locale d'un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  à l'interface M/CPC suggère que la corrosion avance de manière ponctuelle à l'interface M/CPC lors de la remise en corrosion en milieu marqué.

### 3. Bilan

- Après 1 ou 3 mois de corrosion, quel que soit le type de substrat métallique, P285NH ou Armco, les couches de produits de corrosion sont perméables à l'eau ;
- Dans les CPC carbonatées, la proportion en calcium remplaçant le fer dans la structure de la sidérite semble jouer un rôle sur la perméabilité à l'eau dans ces couches : plus il y a de calcium, plus la couche carbonatée est perméable à l'eau. Ceci montre que ces zones sont plus poreuses ;
- Après 3 mois de corrosion, les couches de silicate de fer de type nontronite sont également perméables à l'eau. Ces phases sont connues pour leurs propriétés spécifiques en présence d'eau qui seront examinées plus avant dans le chapitre discussion ;
- A l'interface M/CPC, la magnétite présente dans les îlots micrométriques apparaît toujours faiblement perméable à l'eau en comparaison des couches carbonatées ou silicatées. Ceci indique que l'eau diffuse moins dans la magnétite que dans les couches carbonatées ou silicatées et donc montre une porosité moindre dans ces zones des CPC ;
- Enfin, cette expérience de marquage en milieu deutéré a permis de mettre en évidence que dans un environnement identique, les deux substrats métalliques P285NH et Armco se

comportent différemment en fonction de leur microstructure. En effet, la présence de deutérium dans le métal de l'échantillon P285NH suggère que la corrosion a repris pour ces échantillons, contrairement à l'échantillon Armco dont la présence de deutérium n'a pas été mise en évidence dans le métal ;

- La présence d'un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  à l'interface M/CPC met en évidence la possibilité de diffusion des ions carbonatés au travers des CPC carbonatées déjà précipitées, que ce soit la couche interne ou la couche externe.

## Références

- [1] Y. Leon, M. Saheb, E. Drouet, D. Neff, E. Foy, E. Leroy, J.J. Dynes, P. Dillmann, Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes, *Corros. Sci.* 88 (2014) 23–35.
- [2] M. Hélie, *Matériaux métalliques - phénomènes de corrosion*, CEFRACOR. (2002). <https://www.cefracor.org/fr/le-cefracor/la-corrosion>.
- [3] M. Saheb, P. Berger, L. Raimbault, D. Neff, P. Dillmann, Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing, *J. Nucl. Mater.* 423 (2012) 61–66.
- [4] T. Melkior, E.C. Gaucher, C. Brouard, S. Yahiaoui, D. Thoby, C. Clinard, E. Ferrage, D. Guyonnet, C. Tournassat, D. Coelho,  $\text{Na}^+$  and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture, *J. Hydrol.* 370 (2009) 9–20.

**Chapitre 6 : Etude du transfert des  
électrons du métal vers les couches de  
produits de corrosion**

La réaction anodique d'oxydation du fer produit des ions ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et des électrons. Dans le Chapitre 4, nous avons identifié la morphologie et la nature des couches de produits de corrosion formées sur deux substrats métalliques (P285NH et Armco) lors des processus de corrosion après un et trois mois d'immersion en conditions anoxiques. Dans le chapitre 5, nous avons identifié les propriétés de transports d'espèces dans les CPC. Les  $\text{H}^+$  peuvent se déplacer dans les CPC via la porosité des phases. En revanche, nous avons identifié qu'en présence de magnétite à l'interface M/CPC, la diffusion des  $\text{H}^+$  semble réduite par rapport aux phases carbonatées et silicatées.

La question du déplacement des électrons reste en suspens. Une autre problématique de ce travail consiste à déterminer où, dans le système de corrosion formé du métal et des produits de corrosion, se situe la réaction cathodique de la corrosion. En milieu anoxique, cette réaction consiste en la réduction des protons pour former du dihydrogène selon la réaction :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (2).

Comme cela a été présenté dans l'état de l'art (Chapitre 1), dans un travail précédent, Saheb et al. [1] ont utilisé une expérience de traçage en milieu cuivreux pour localiser la réaction cathodique de corrosion sur des clous archéologiques ferreux du site de Glinet. Les résultats ont indiqué que la consommation des électrons peut se produire dans toute la couche de produits de corrosion, avec des zones privilégiées en partie externe de la couche, à l'interface avec le milieu transformé. Cette expérience démontre que la migration des électrons est possible dans les couches de produits de corrosion constituées majoritairement de carbonates de fer. Ces derniers ont été caractérisés comme isolants grâce à des mesures de conductivité locale par C-AFM par Mercier-Bion et al [2]. Les résultats ont mis en évidence la présence de zones conductrices isolées dans la matrice de sidérite isolante mais cependant connectée électriquement au métal.

L'objectif de ce chapitre est de localiser les déplacements électroniques entre le métal et les CPC. La conductivité a été étudiée à deux échelles : macroscopique pour étudier la conductivité globale et nanométrique pour étudier la conductivité locale. Une attention particulière a été apportée à la méthode de préparation des échantillons pour optimiser les mesures (Chapitre 2).

## 1. Conductivité globale

Pour répondre à la problématique de la conduction des couches de produits de corrosion, des mesures de conductivité ont été réalisées à une échelle macroscopique (i.e. à l'échelle plurimillimétrique) sur la surface des échantillons corrodés. Les résultats sont présentés en Figure 1A et Figure 1B pour les essais avec la surface de contact gallium/échantillon la plus large sur les échantillons corrodés pendant 1 mois et 3 mois respectivement, et, pour les deux types de substrats métalliques

de l'étude. Lorsqu'un potentiel compris entre -1V et +1V est appliqué, le courant mesuré est nul. Les couches de produits de corrosion de surface présentent donc un caractère isolant.

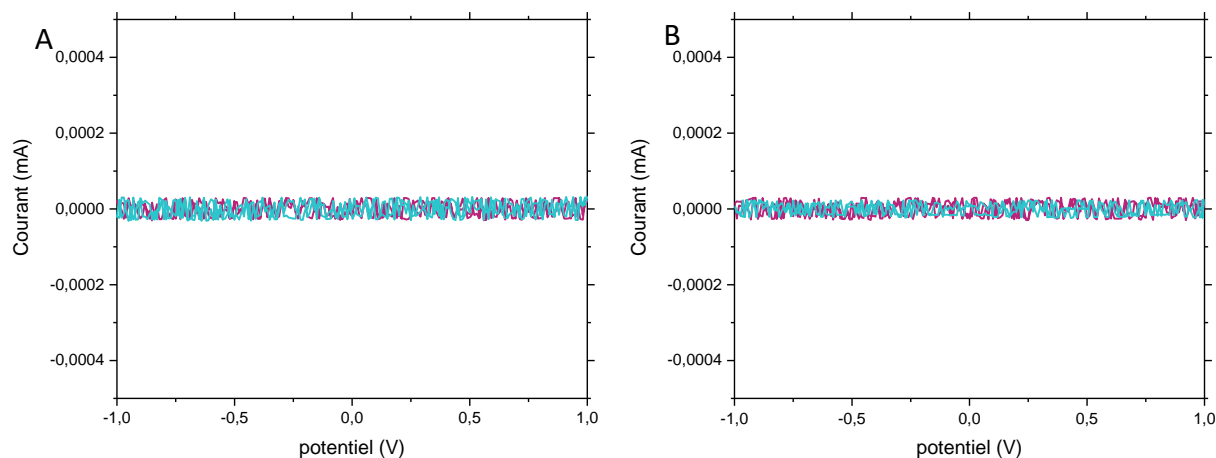


Figure 1- Diagrammes représentant le courant mesuré en fonction du potentiel appliqué pour les expériences de corrosion de 1 mois (A) et 3 mois (B) pour P285NH (cyan) et Armco (magenta)

Selon cette première expérience, les électrons ne peuvent donc pas se déplacer du métal vers la surface externe des couches de produits de corrosion. Il n'y a donc pas de connexion électrique entre la surface externe des CPC et le substrat métallique. Dans le sens transverse à la couche, les CPC se comportent donc à l'échelle macroscopique comme un isolant électrique. Cela implique également que le front de réduction des protons en dihydrogène n'a pas lieu en partie externe des CPC. Il nous a donc fallu envisager une autre expérience pour caractériser à une échelle plus fine les comportements électroniques des couches de produits de corrosion.

## 2. Conductivité locale : aux échelles nanométriques

Dans la direction transverse (de l'extérieur vers l'intérieur), nous venons de constater que les CPC ne sont pas conductrices. Cependant la question du comportement local se pose pour expliquer la poursuite des processus de corrosion en présence d'une couche déjà formée grâce à la localisation des processus cathodiques dans ce système de corrosion. Les échantillons P285NH et Armco corrodés durant 1 et 3 mois ont donc été étudiés par des analyses en imagerie de conductivité sur sections transverses en C-AFM. L'objectif est à présent de sonder dans le plan d'une coupe transversale les différents faciès des CPC pour en extraire des informations sur la zone de la réaction cathodique. Nous chercherons plus particulièrement à déterminer la possible présence de zones micrométriques ou nanométriques conductrices connectées aux substrats métalliques dans l'épaisseur des CPC. La description de la méthodologie de travail est présentée dans le chapitre méthodologie. Les résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons corrodés dans la solution synthétique du Cox sont présentés ci-dessous.

## 2.1 Echantillons corrodés pendant 1 mois

Comme cela a été montré dans le Chapitre 4, les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 mois possèdent un faciès de corrosion similaire du point de vue des phases présentes et de leur agencement. Les PCi sont composés d'une couche de sidérite calcifiée et d'îlots micro à nanométriques de magnétite, aux interfaces M/CPC et PCi/Pce et dans les PCi. Les PCi de l'échantillon P285NH comportent des lamelles de cémentite provenant de la microstructure du substrat métallique. Les Pce des deux échantillons sont composés de sidérite calcifiée.

### 2.1.1. Echantillon P285NH

La figure 2 correspond à une image MEB en électrons rétrodiffusés : à partir de cette zone étudiée par MEB, deux zones ont été étudiées par C-AFM. Elles sont représentées par des carrés oranges sur la Figure 2. La première zone comporte à la fois du métal, un îlot micrométrique de magnétite visible à l'interface M/CPC, la couche de sidérite interne et la sidérite externe comportant un îlot également micrométrique de calcite. La seconde zone étudiée comporte elle aussi du métal, une couche de sidérite interne avec des lamelles de cémentite et la couche de sidérite externe.

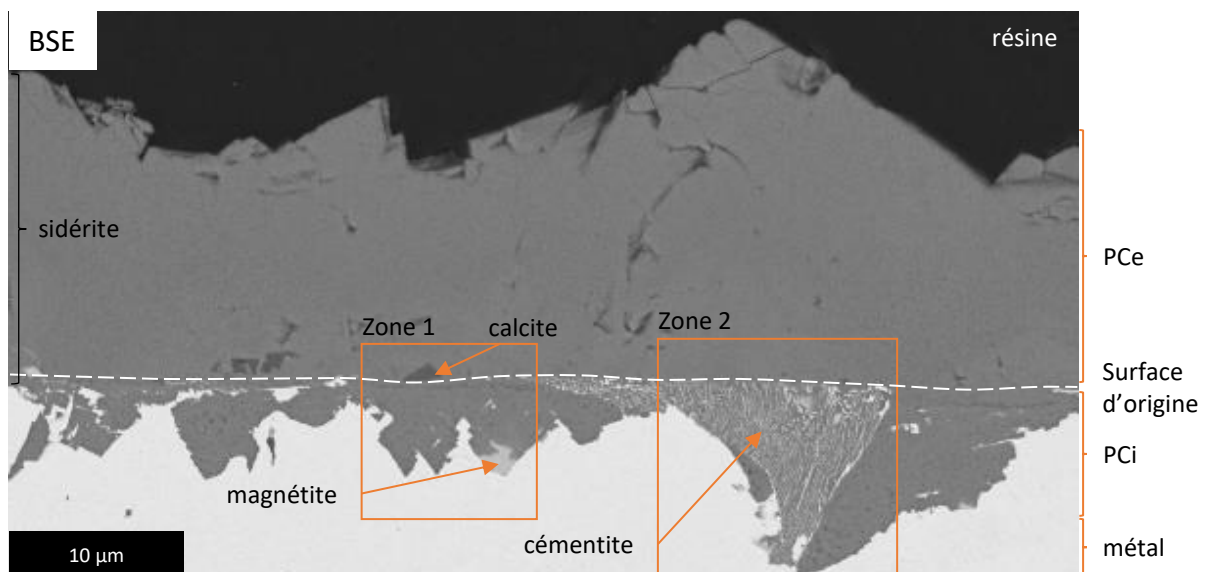


Figure 2- Vue générale de la zone étudiée en C-AFM (carrés oranges) sur l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois, MEB, image en électrons rétrodiffusés

Les images de la topographie et du courant acquises sur la zone 1 sont présentées en Figure 3. Sur l'image de la topographie (Figure 3A), le métal se distingue clairement des deux couches carbonatées. En revanche l'îlot de magnétite n'est pas distinguable topographiquement de la zone métallique. La couche de sidérite interne comporte des zones plus profondes de quelques dizaines de nanomètres de diamètres visibles sur l'image en topographie. La surface de sidérite possède une rugosité moyenne quadratique (RMS) établie à partir de zones représentatives de chaque couche

présente sur l'image. Elle traduit également une hétérogénéité de surface, typique de cet élément de la CPC, plus importante pour la couche de sidérite interne que pour la couche externe (RMS de 9 nm et 6,5 nm respectivement). Ces observations concordent avec la présence de porosité dans la couche interne comme cela a été identifié dans le chapitre 4 morphologie et nature des CPC.

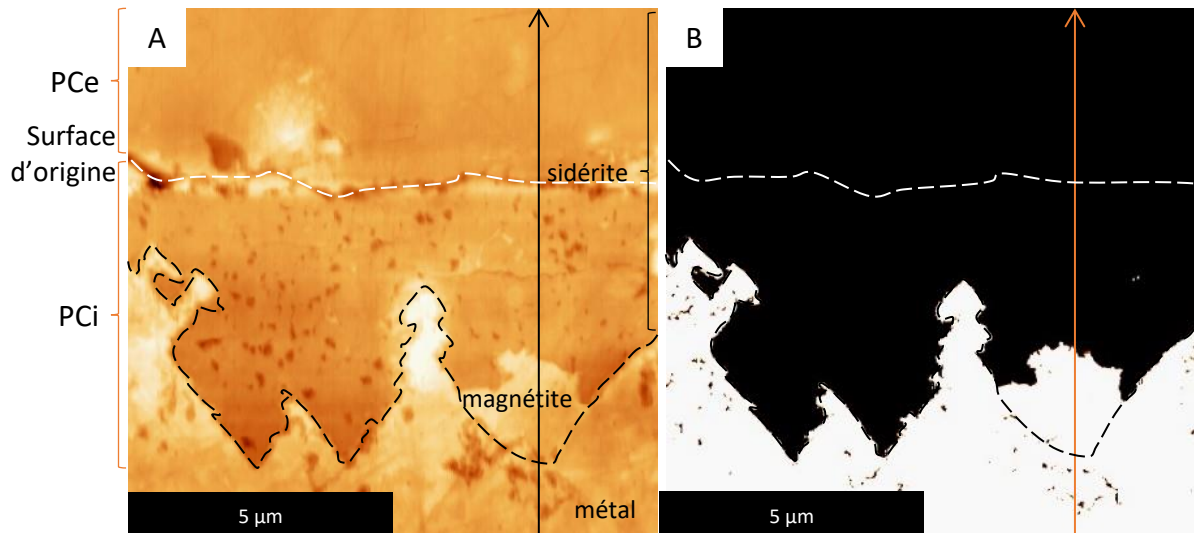


Figure 3- Cartographies de la topographie (A) et du courant (B) de la zone 1 de l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois. Les lignes pointillées délimitent les interfaces M/CPC et PCi/PCe.

L'image du courant a été acquise à une tension de +1V appliquée sur le métal (Figure 3B). Il convient de noter que plus l'image est brillante, plus le courant est élevé. Inversement, une image sombre, voir noir, indiquera un courant faible ou nul. Ici, le métal et la magnétite apparaissent brillants tandis que les couches de sidérite interne et externe apparaissent noires. Ce résultat indique des échanges électroniques entre le métal et la magnétite au contact du métal et un caractère beaucoup moins conducteur (ou nul) des couches de produits de corrosion carbonatées.

Les flèches noire et orange indiquées respectivement sur les images de la topographie et du courant de la Figure 3 localisent l'extraction des profils de topographie et de courant du métal vers les zones de magnétite, et les couches de sidérite interne et externe. Les résultats sont présentés en Figure 4.

Le profil en courant confirme que les zones conductrices sont le métal et la magnétite et que les zones isolantes sont les couches de produits de corrosion carbonatées. Sur ce graphe, la mesure du courant est binaire et démontre soit un caractère isolant soit un caractère conducteur des phases, sans zones de conductivité intermédiaire. Le signal est mesuré à saturation de l'appareil car la différence de conduction entre les deux composés est très élevée.



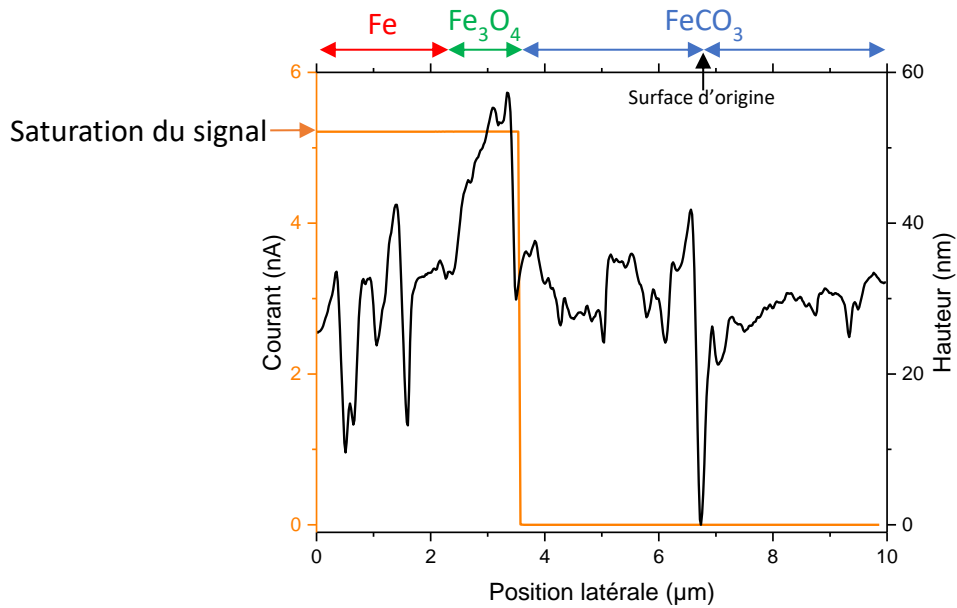


Figure 4- Profils en rugosité (courbe noire) et en courant (courbe orange) du métal vers les zones de magnétite et les couches de sidérite extraits de la cartographie du courant de la zone 1 de l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois

Les déplacements électroniques sont donc possibles entre le métal et la magnétite à l'interface M/CPC. En revanche, il n'existe pas de chemin de conduction entre le métal et les couches de sidérite, interne ou externe.

Une seconde zone de l'échantillon, présentée en Figure 5, a été étudiée. La zone 2 diffère de la zone 1 d'une part par l'absence de magnétite à l'interface M/CPC et d'autre part par la présence de lamelles de cémentite dans la couche de sidérite interne.

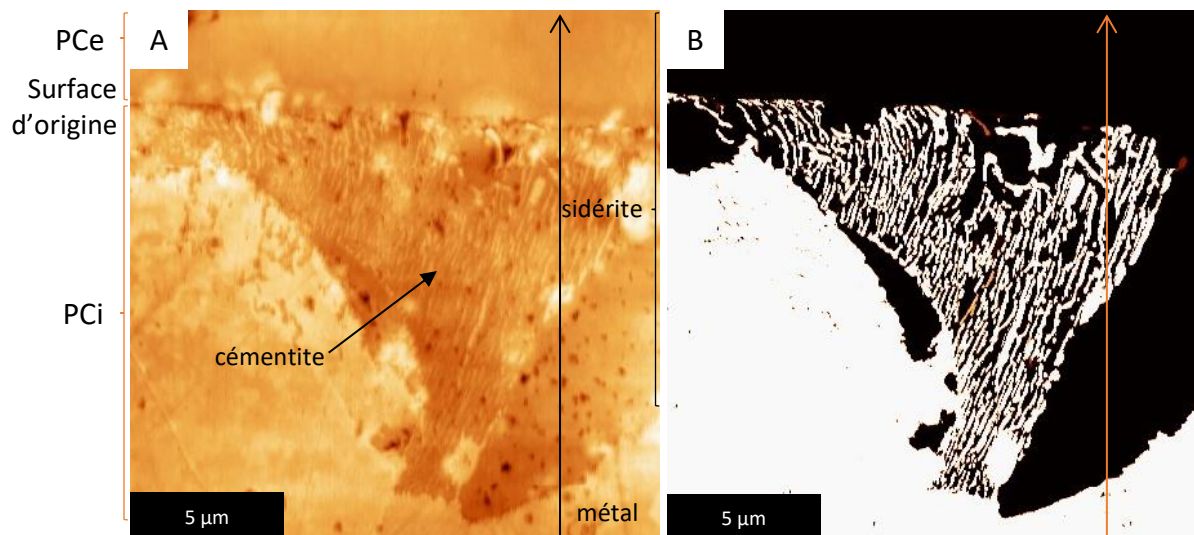


Figure 5- Cartographies de la topographie (A) et du courant (B) de la zone 1 de l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois

Les mesures de la topographie et du courant sont présentées en Figure 5. L'image de la topographie (Figure 5A) permet de différencier le métal des couches de produits de corrosion via une

différence de contraste liée à une différence de topographie entre ces zones. Comme pour la zone précédente la couche de sidérite interne se différencie de la couche de sidérite externe par une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 13 nm contre 5 nm respectivement. Cette hétérogénéité de surface pour la couche interne est vraisemblablement liée à la présence de pores dans la couche ainsi que la présence de lamelles de cémentite. Ces lamelles apparaissent clairement en topographie.

Sur l'image du courant acquise à une tension de +1V (Figure 5B), le métal et l'inclusion de cémentite apparaissent brillants tandis que les couches de sidérite interne et externe apparaissent noires. Bien que les électrons ne puissent pas migrer au travers des couches de corrosion carbonatées (car isolantes), la cémentite apparait clairement connectée au métal. On distingue très aisément des îlots de cémentite découplée du métal conductrice. Elle révèle que les lamelles de cémentite sont des chemins électroniques.

Tout comme précédemment, des profils de courant et de topographie ont été extraits à partir des images de la Figure 5. Les flèches noire et orange localisent l'extraction d'un profil respectivement en topographie et en courant du métal vers la couche de sidérite interne comportant une inclusion de cémentite et la couche de corrosion externe. Les résultats sont présentés en Figure 6.

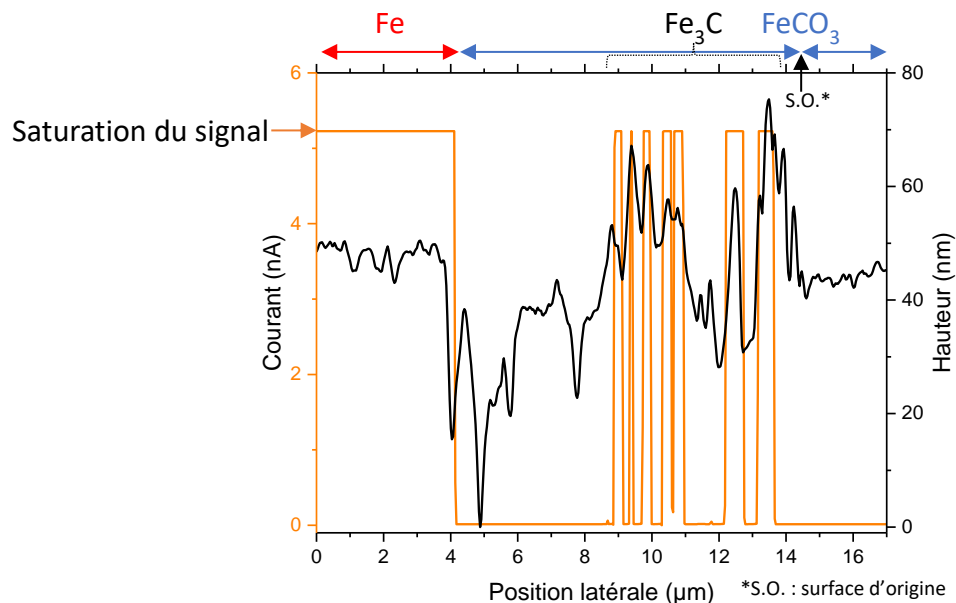


Figure 6- Profil en topographie et en courant du métal vers les couches de sidérite interne en présence de cémentite et de sidérite externe extrait de la cartographie du courant de la zone 2 de l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois

Le profil en courant confirme le caractère isolant des CPC carbonatées avec un courant nul. En revanche, une conductivité à saturation (5,2 nA) apparait dans cette matrice isolante au travers de lamelles de cémentite. Le profil de la rugosité montre un état de surface homogène sur le métal et la sidérite externe. Les hétérogénéités de surface observées dans la sidérite interne peuvent être

attribuées à la présence de porosité lorsque le signal diminue et à la présence de cémentite lorsque le signal augmente.

Pour l'échantillon P285NH, les résultats des analyses de conductivité par C-AFM mettent en évidence le caractère isolant de la matrice de corrosion carbonatée. La magnétite présente à l'interface M/CPC est connectée électriquement au substrat métallique. De même, les lamelles de cémentite dans la couche de sidérite interne sont connectées électriquement au métal. Ainsi, les électrons peuvent se déplacer dans les PCI aux travers de phases aux propriétés conductrices connectées au métal, comme la magnétite et la cémentite.

### 2.1.2. Echantillon Armco

La Figure 7 correspond à une image MEB en électrons rétrodiffusés de la localisation des deux zones étudiées par C-AFM pour l'échantillon Armco. Ces zones ont été préalablement caractérisées dans le chapitre morphologie et nature des CPC. Elles sont représentées par des carrés oranges sur la Figure 7. La première zone (zone 1) comporte le métal, la couche de sidérite interne et la sidérite externe. La seconde zone étudiée (zone 2) comporte le métal, un îlot micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC, la couche de sidérite interne et la couche de sidérite externe.

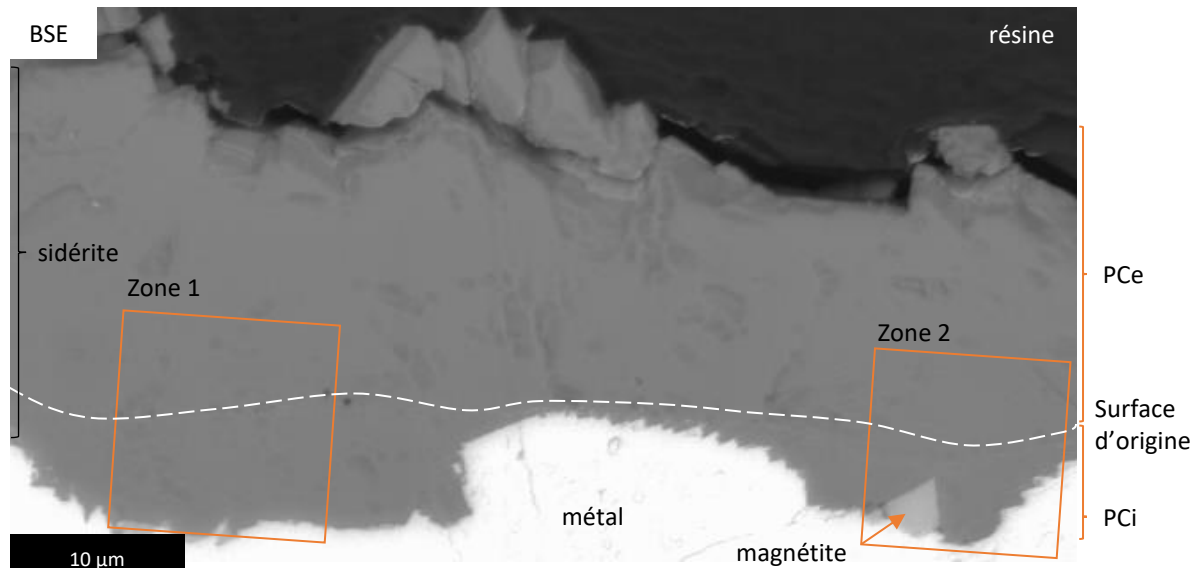


Figure 7- Vue générale de la zone étudiée en CAFM (carrés oranges) sur l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois, MEB, électrons rétrodiffusés

Les cartographies de la topographie et du courant acquises sur les zones 1 et 2 sont présentées en Figure 8.

Sur les images de la topographie (Figure 8A et B), le métal se distingue bien des couches carbonatées par une différence de rugosité. La couche de sidérite interne est difficilement distinguable

de la couche de sidérite externe. La séparation entre les couches de sidérite interne et externe est identifiée à partir de la cartographie acquise en spectroscopie Raman (Chapitre 4).

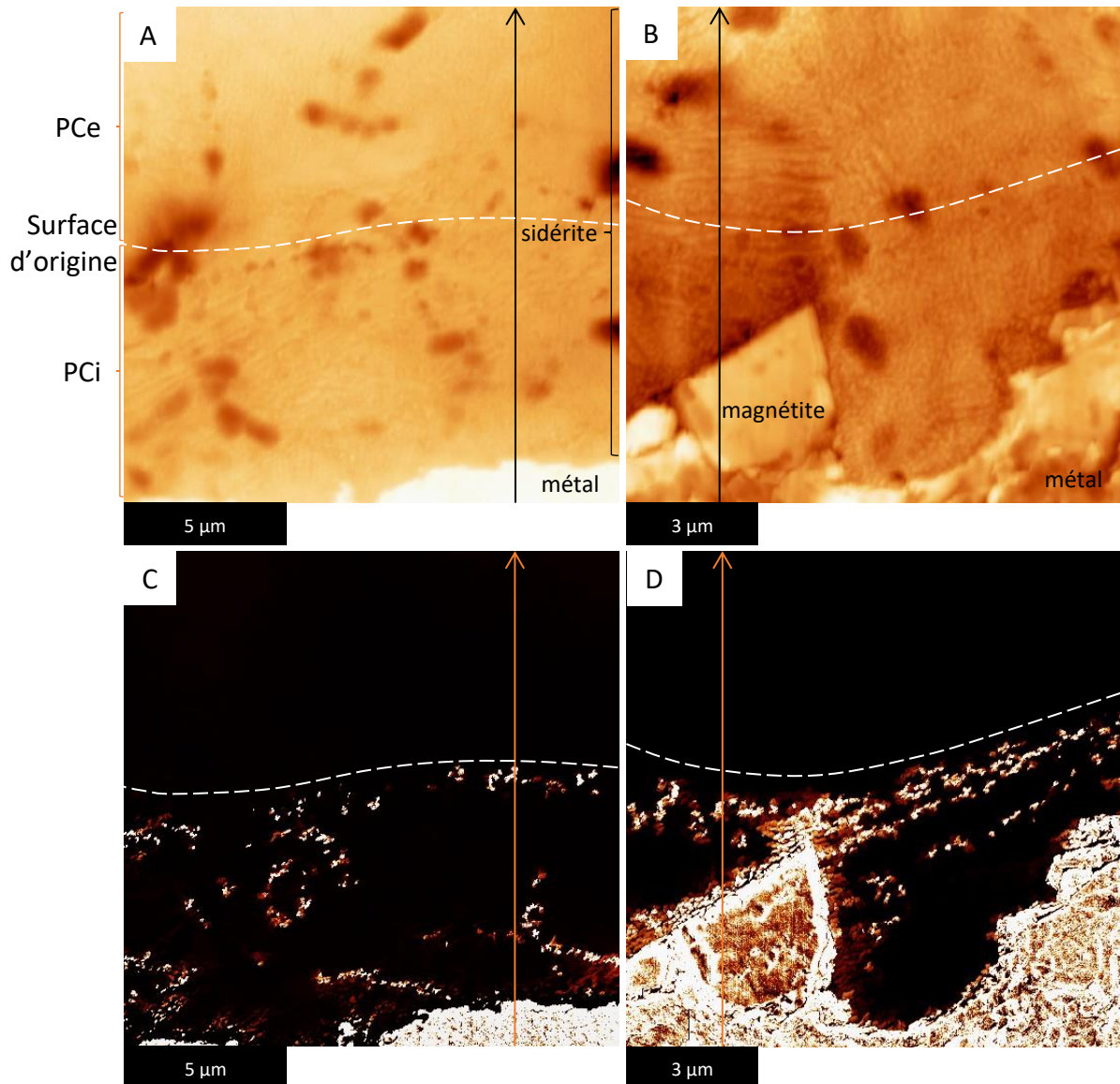


Figure 8- Cartographies de la topographie (A, B) et du courant (C, D) de la zone 1 (A, C) et 2 (B, D) de l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois. Les lignes pointillées délimitent l'interface PCI/PCe.

La RMS a été établie à partir de zones représentatives de chaque couche présente sur les images. Le métal apparaît relativement homogène (RMS 12 nm). Cette hétérogénéité sur le métal peut être liée à la section transverse du grain de ferrite dans un plan entraînant des hétérogénéités de surface lors de la préparation de l'échantillon. La sidérite interne est légèrement plus rugueuse que la sidérite externe (RMS 10 nm et 7 nm respectivement). Cette différence peut être liée à la présence d'îlots nanométriques de magnétite dans la sidérite interne comme identifié dans le chapitre morphologie et nature des CPC. Sur la zone 2, l'îlot de magnétite localisé à l'interface M/CPC apparaît homogène en rugosité avec une RMS de 5 nm.

Sur les images du courant acquises à une tension de +1V appliquée sur le métal (Figure 8C et D), le métal apparaît brillant tandis que les couches carbonatées apparaissent noires. Notons que dans la couche de sidérite interne, des îlots nanométriques brillants sont visibles dans toute la couche. Selon les analyses nanométriques réalisées en MET (Chapitre 4), ces îlots brillants peuvent être identifiés comme des grains d'oxyde de fer de type magnétite. Sur la zone 2, l'îlot micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC apparaît brillant.

Les flèches noire et orange sur les images de la topographie et du courant respectivement dans la Figure 8 localisent l'extraction d'un profil en topographie associé à un profil en courant du métal vers les couches de sidérite interne et externe. Les résultats sont présentés en Figure 9.

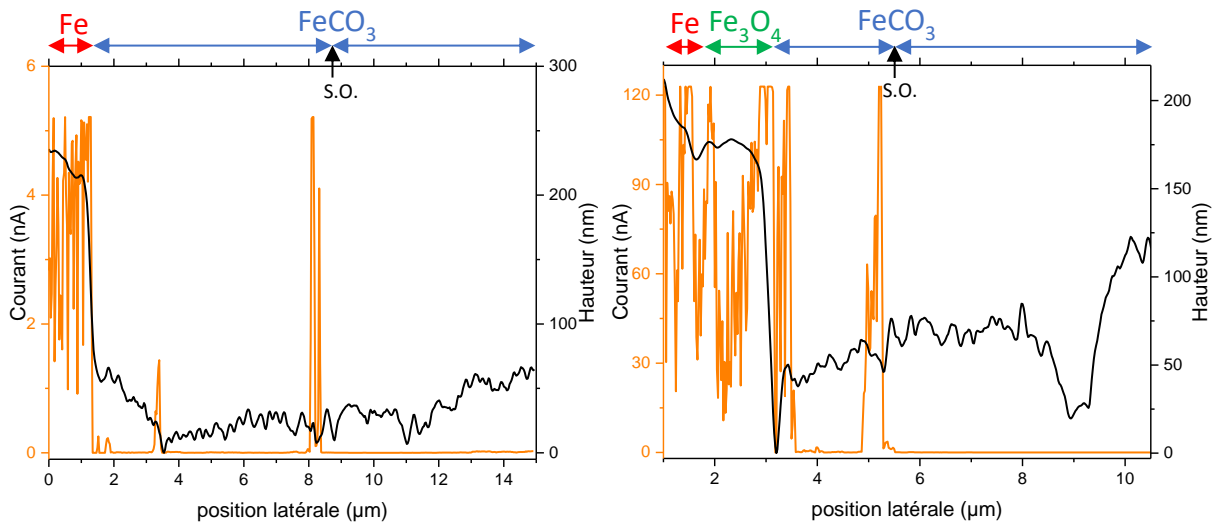


Figure 9- Profils en topographie et en courant du métal vers les couches de sidérite interne et externe extraits de la cartographie du courant de la zone 1 (A) et 2 (B) de l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois

Les profils en courant confirment que les zones conductrices sont le métal et la magnétite et que les zones isolantes sont les couches de produits de corrosion carbonatées. De plus l'image de conductivité et le profil de conductivité montrent que les îlots de magnétite sont connectés au métal non corrodé. Les profils de la topographie mettent en évidence le métal et l'îlot micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC avec une rugosité plus élevée par rapport aux CPC et un caractère conducteur. Cette observation est vraisemblablement due à l'hétérogénéité du polissage de l'échantillon résultant d'une différence de dureté entre les différentes phases. Dans les CPC, les courbes du courant et de la rugosité de surface montrent l'absence de lien entre ces deux propriétés.

Pour l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois, les résultats des analyses de conductivité par C-AFM mettent en évidence le caractère isolant de la matrice de corrosion carbonatée. La magnétite présente à l'interface M/CPC est connectée électriquement au substrat métallique. De plus des îlots nanométriques conducteurs, constitués très probablement (car non détecté en Raman) de magnétite, et présents dans la couche de sidérite interne, apparaissent également connectés électriquement au métal.

Ainsi, les électrons peuvent se déplacer dans les PCi aux travers de phases aux propriétés conductrices connectées au métal, comme la magnétite. L'isolement de certains îlots nanométriques conducteurs dans la sidérite interne sur les images 2D suggère la présence d'un réseau 3D permettant le passage des électrons du métal vers ces îlots isolés.

## 2.2. Echantillon corrodé pendant 3 mois

Les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois possèdent tous les deux un faciès de corrosion dit principal similaire au faciès observé sur les échantillons corrodés pendant 1 mois. Un faciès secondaire a été identifié avec une couche nanométrique à micrométrique de magnétite, une couche micrométrique de nontronite et de sidérite calciée composant les PCi, et une couche de sidérite calciée composant les PCe. Pour chaque échantillon, les deux faciès de corrosion ont été étudiés par C-AFM.

### 2.2.1. Echantillon P285NH

#### 2.2.1.1. *Faciès principal*

Le faciès de corrosion principal de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois est similaire au faciès de corrosion observé sur l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois. Il comporte une bicouche de sidérite calciée, et de la magnétite dans les PCi ainsi qu'à l'interface M/CPC.

La zone du faciès principal de l'échantillon P285NH étudiée en C-AFM est présentée en Figure 10. Comme pour l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois, l'image MEB acquise en électrons rétrodiffusés met en avant des îlots de magnétite à l'interface M/CPC, une bi-couche de sidérite calciée et des lamelles de cémentite dans les PCi.

Les cartographies de la topographie et du courant acquises sur la zone étudiée représentative du faciès principal de l'échantillon P285NH sont présentées en Figure 11.

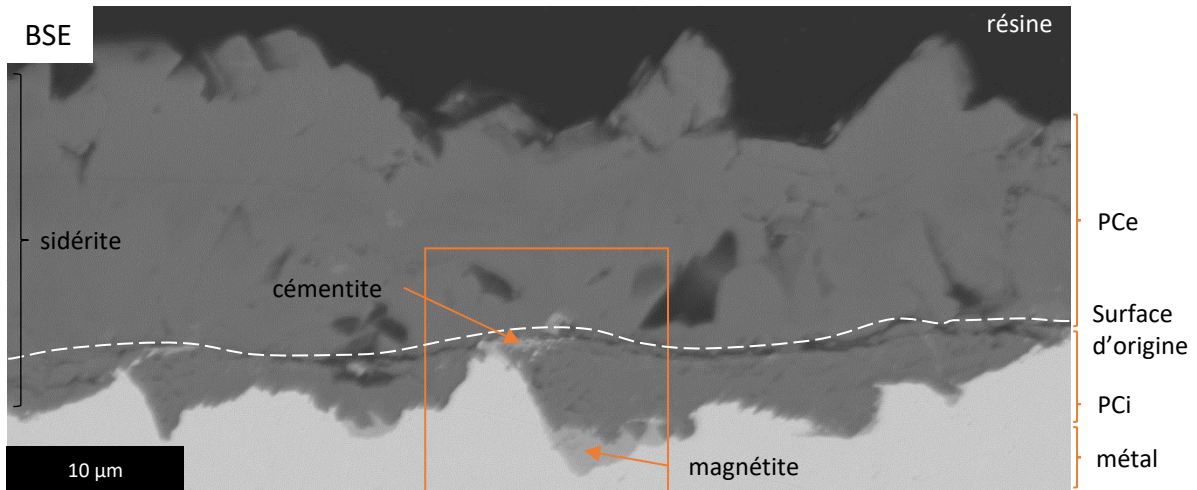


Figure 10- Vue générale de la zone étudiée en C-AFM (carré orange) du faciès principal de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois, MEB, image en électrons rétrodiffusés

L'interface M/CPC a été délimitée à partir de l'image MEB (Figure 10). Des rugosités moyennes quadratique ont été extraites des zones représentatives de chaque couche présente sur la cartographie de la rugosité (Figure 11A). Le métal apparaît rugueux (RMS 13 nm) et l'îlot de magnétite plus lisse (RMS 5 nm). La couche de sidérite interne a une RMS supérieure à celle de la sidérite externe (RMS de 13 et 6 nm respectivement) indiquant une plus forte rugosité en interne qu'en externe.

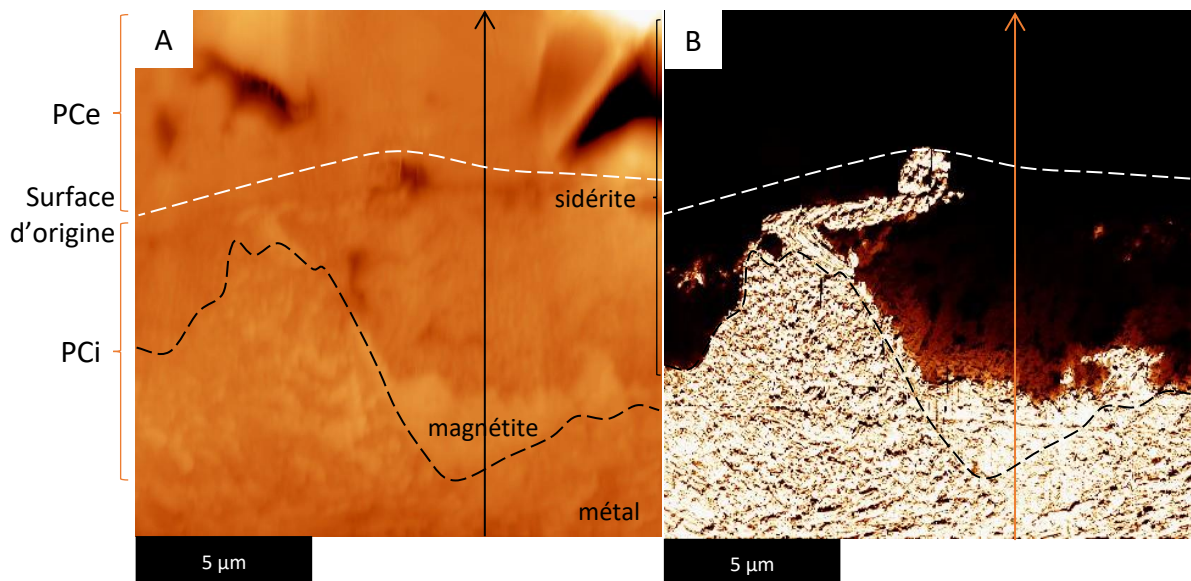


Figure 11- Cartographies de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès principal de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent les interfaces M/CPC et PCi/PCe.

Sur l'image du courant acquise à une tension de 1V (Figure 11B), le métal, la magnétite et la cémentite apparaissent brillants. Leur comportement en conductivité est similaire aux conductivités observées sur l'échantillon corrodé pendant 1 mois.

En revanche, une zone de transition en courant apparaît dans la sidérite interne. Au contact du métal ou de la magnétite, l'image en courant apparaît orange indiquant un caractère conducteur

plus faible que pour le métal ou la magnétite et homogène de la sidérite tandis qu'en externe, l'image en courant est noire en accord avec un comportement isolant. De même, l'image en courant en externe apparaît également noire indiquant un caractère isolant de la couche de sidérite externe.

Les flèches noire et orange indiquées respectivement sur les images de la topographie et du courant de la Figure 11 localisent l'extraction d'un profil en topographie associé à un profil en courant tracé du métal, vers l'îlot micrométrique de magnétite et les couches de sidérite interne et externe. Les résultats sont présentés en Figure 12.

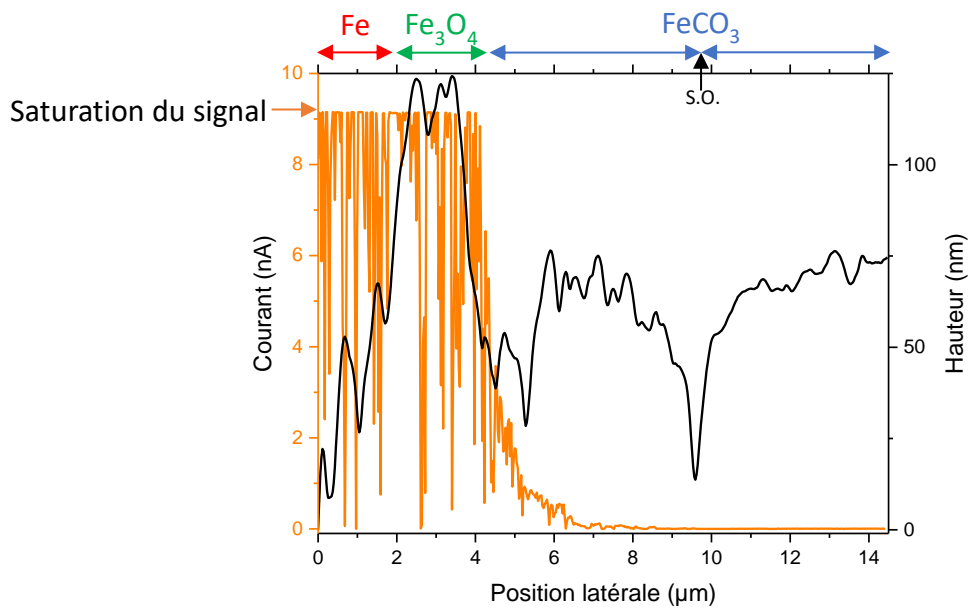


Figure 12- Profils en topographie (noire) et en courant (orange) entre le métal, la magnétite, la sidérite interne en présence d'une inclusion de cémentite et la sidérite externe extrait de la cartographie du courant de la zone représentative du faciès principal de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois

Sur ce graphe, la mesure du courant démontre le caractère conducteur du métal et de la magnétite avec un signal atteignant la saturation ( $\sim 8$  nA). La sidérite des PCi comporte un gradient de conductivité de la magnétite vers le cœur de la sidérite interne. Notons que le profil a été extrait dans une zone ne comportant pas de lamelles de cémentite qui aurait pu expliquer son caractère conducteur. La courbe du courant est nulle également pour la couche de sidérite des PCe.

Associé au profil en courant, le profil de la topographie met en évidence la magnétite avec une rugosité plus élevée par rapport au métal et aux couches carbonatées. Une baisse de la rugosité liée à une fissuration est observée à l'interface entre la sidérite interne et externe. Dans les CPC, les courbes du courant et de la rugosité de surface montrent l'absence de lien entre rugosité de surface et conductivité.



2.2.1.2. *Faciès secondaire*

En comparaison avec le faciès principal, le faciès secondaire comporte une couche micrométrique de nontronite sous la bicouche carbonatée ainsi qu'une couche nanométrique à micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC.

La Figure 13 correspond à une image MEB en électrons rétrodiffusés localisant les zones étudiées par C-AFM. La première zone comporte le métal, des îlots ou liserés de magnétite à l'interface M/CPC, la couche de nontronite, la couche de sidérite interne et la sidérite externe. La couche de nontronite et de sidérite interne comporte des lamelles de cémentite. La seconde zone correspond à une image à plus fort grossissement réalisée dans la zone 1 de l'interface entre sidérite interne et sidérite externe.

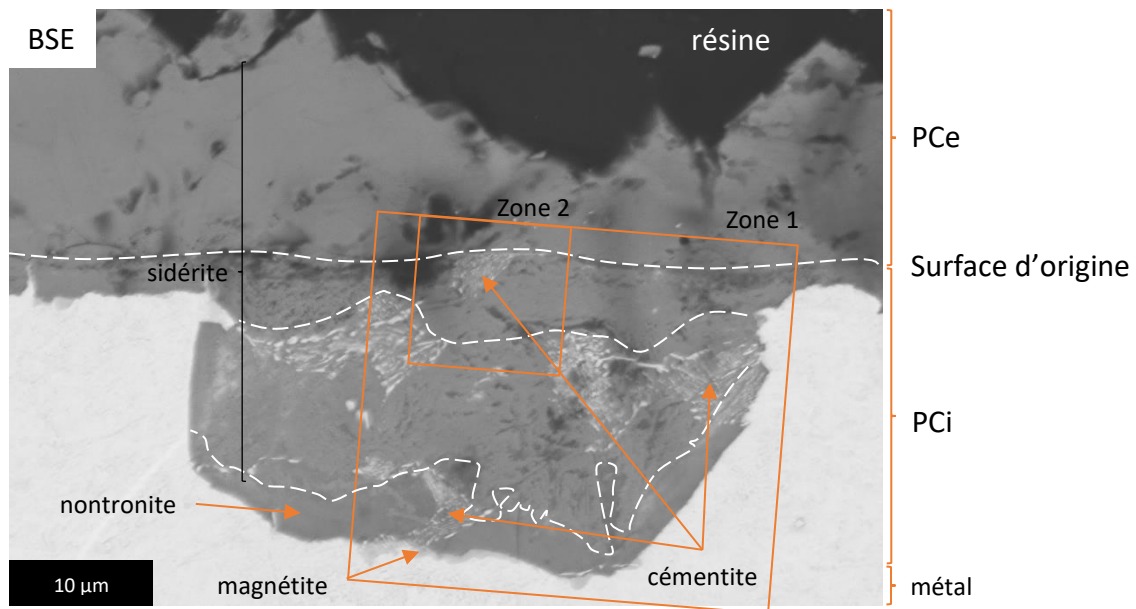


Figure 13- Vue générale de la zone étudiée en C-AFM (carré orange) du faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois. MEB, image en électrons rétrodiffusés

Les cartographies de la topographie et du courant acquises sur la zone étudiée représentative du faciès secondaire de l'échantillon P285NH sont présentées en Figure 14.

Sur l'image de la topographie (Figure 14A), le métal apparaît rugueux (RMS 13 nm). Le liseré de magnétite ainsi que la couche de nontronite présentent un aspect plus lisse que le métal (RMS 5 nm pour les deux couches). La couche de sidérite interne apparaît généralement rugueuse (RMS 24 nm) avec localement des trous pouvant être reliés à la forte porosité identifiée préalablement dans cette couche (Chapitre 4). Enfin la couche de sidérite externe apparaît relativement lisse (RMS 9 nm) avec également localement quelques pores.

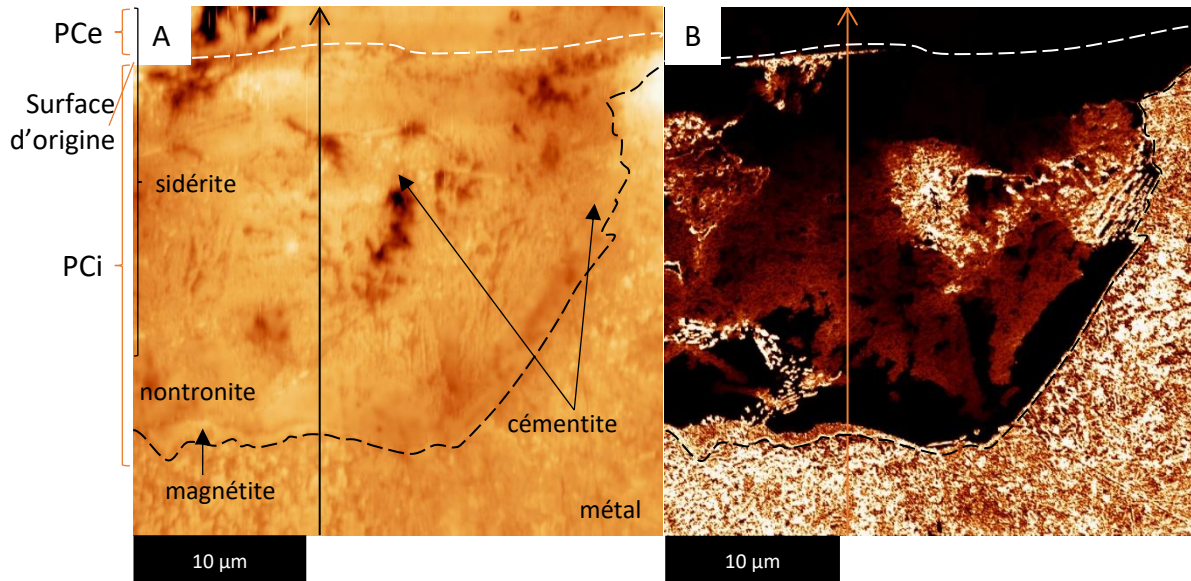


Figure 14- Cartographies générales de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent les interfaces M/CPC et PCi/PCe.

Sur l'image du courant acquise à une tension de 1V, (Figure 14B), le métal et le liseré de magnétite à l'interface M/CPC dans les PCi apparaissent brillants indiquant des déplacements électroniques. Les lamelles de cémentite présentes dans les PCi apparaissent toutes brillantes donc connectées électriquement au substrat métallique, peu importe leur distance avec l'interface M/CPC. La couche de nontronite apparaît noire. Elle n'est donc pas connectée électriquement au métal.

Comme observé sur le faciès principal, deux niveaux de conduction apparaissent dans la sidérite des PCi. A proximité de la nontronite, la sidérite apparaît orange une conductivité électronique homogène et plus faible que celles des autres phases conductrices. En revanche, les images en courant de la sidérite de la partie supérieure des PCi et de la sidérite des PCe apparaissent noires indiquant le caractère isolant de la phase.

Les flèches noire et orange indiquées sur les images de la topographie et du courant respectivement dans la Figure 14 localisent les profils extraits de topographie et de courant entre le métal, le liseré micrométrique de magnétite, la nontronite, la sidérite interne et externe. Les résultats sont présentés en Figure 15.

Sur ce graphe, l'intensité du courant confirme le caractère conducteur du métal et de la magnétite à l'interface M/CPC. Le courant apparaît nul dans la nontronite (isolante). La courbe du courant confirme la présence de deux niveaux de conduction dans la sidérite des PCi. La partie proche du métal donne une intensité d'extraction continue avec des valeurs de courant comprises entre 0,2 et 1 pA. La couche supérieure comporte une conductivité nulle. Un pic de conductivité apparaît dans la sidérite des PCi proche de la surface d'origine et peut être corrélé à la présence de cémentite. Enfin, la courbe du courant indique un courant nul pour la sidérite des PCe, confirmant son caractère isolant.

Le profil de la topographie met en évidence de grandes différences de rugosité entre les différentes phases et parties du système.

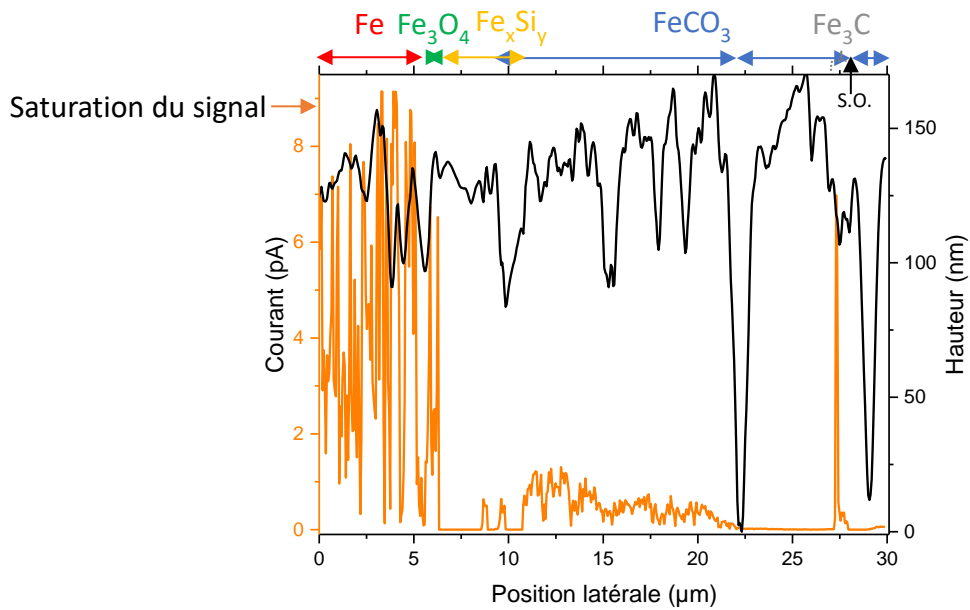


Figure 15- Profils en topographie (noir) et en courant (orange) entre le métal, la magnétite, la nontronite, la sidérite interne et la sidérite externe extrait de la cartographie du courant de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois

Pour autant, le profil de la topographie et du courant ne semblent pas être corrélés. Une caractérisation à plus fort grossissement dans la sidérite a été effectuée au niveau de l'interface entre les PCi et les PCe afin d'observer plus finement la conductivité des « trois » couches carbonatées. Les résultats présentés en Figure 16 confirment qu'une délimitation en conduction apparaît bien dans la sidérite des PCi avec une zone conductrice en interne et une partie isolante en externe.

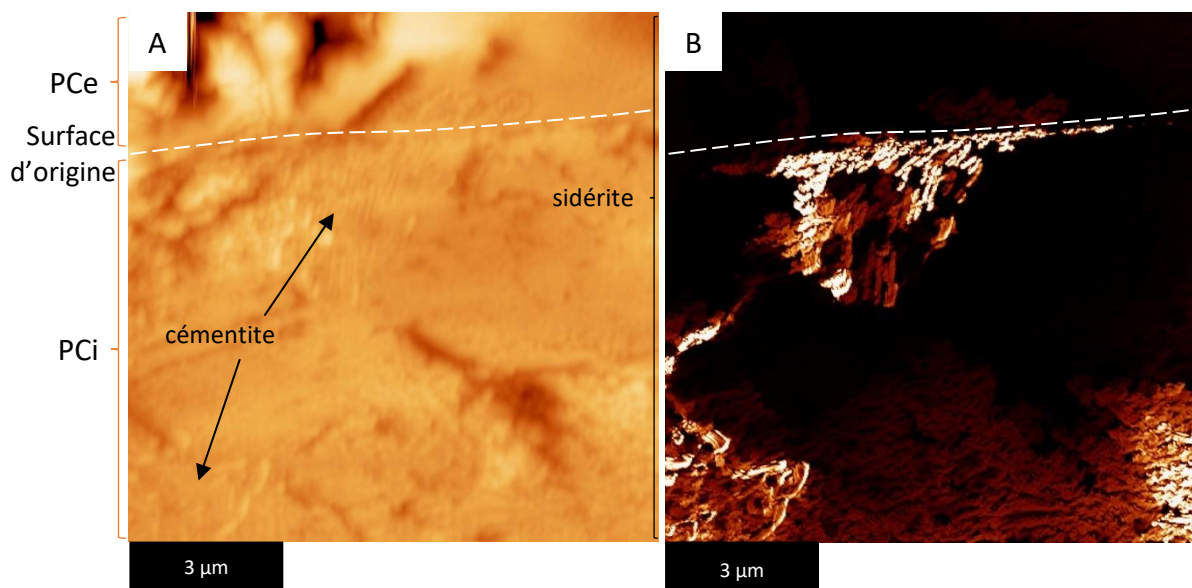


Figure 16- Cartographies locales de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent les interfaces PCi/PCe et sidérite conductrice/isolante dans les PCi.

Pour le faciès principal de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois, les résultats des analyses de conductivité par C-AFM mettent en évidence deux niveaux de conduction de la matrice de corrosion carbonatée. En interne des PCi, la sidérite présente un gradient de conductivité électronique tandis que la plus distante de la magnétite de cette couche ainsi que la sidérite des PCe sont des isolants électriques. La magnétite présente à l'interface M/CPC ainsi que la cémentite dans les PCi sont connectées électriquement au substrat métallique. Ainsi, les électrons peuvent se déplacer dans les PCi aux travers de phases aux propriétés conductrices connectées au métal, comme la magnétite, la cémentite ou la sidérite au voisinage de l'interface magnétite ou acier.

Pour le faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois, les résultats des analyses de conductivité par C-AFM mettent en évidence différents niveaux de conduction des phases constitutives des CPC. Dans les PCi, les lamelles de cémentite sont électriquement connectées au métal. La couche de magnétite est électriquement connectée au substrat métallique tandis que la couche de nontronite est isolante. Les analyses C-AFM ont fait apparaître différents niveaux de conduction dans la couche de sidérite des PCi. La partie inférieure de cette couche apparaît connectée électriquement au métal avec une intensité d'extraction globalement décroissante du métal vers la partie externe. En revanche, la partie supérieure de cette couche est isolante. De même, la couche de sidérite constituant les PCe apparaît isolante.

## 2.2.2. Echantillon Armco

### 2.2.2.1. *Faciès principal*

La même stratégie d'analyse a été appliquée pour l'échantillon Armco. Il en ressort une image MEB, Figure 17, en électrons rétrodiffusés localisant la zone étudiée par C-AFM.

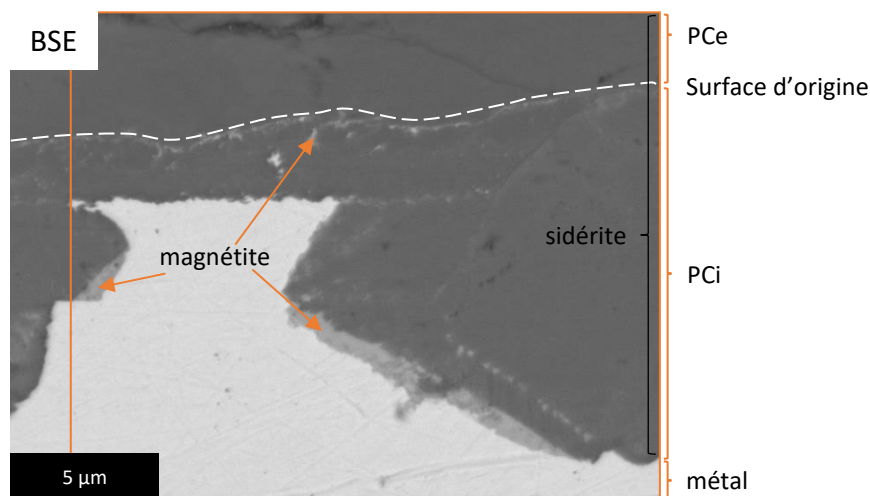


Figure 17- Vue générale de la zone étudiée en C-AFM (carré orange) du faciès principal de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. MEB, image en électrons rétrodiffusés

Cette zone comporte le métal, des liserés de magnétite à l'interface M/CPC, la couche de sidérite interne et la sidérite externe. La couche de sidérite interne comporte des îlots plus clairs qui ont été corrélés à la présence de magnétite à l'échelle nanométrique en MET (Chapitre 4).

Les cartographies de la topographie et du courant acquises sur la zone étudiée représentative du faciès principal de l'échantillon Armco sont présentées en Figure 18.

Sur l'image de la topographie (Figure 18A), la magnétite est indissociable du métal. Tous deux apparaissent relativement homogènes en rugosité (RMS de 5 nm sur le métal). Les couches carbonatées sont plus foncées que le métal et la magnétite, indiquant une différence de rugosité entre ces phases. La couche de sidérite interne se distingue difficilement de la couche de sidérite externe car les deux couches apparaissent lisses (RMS de 5 et 3 nm pour la sidérite interne et externe respectivement). La limite entre ces deux couches a donc été extrapolée à partir de l'image MEB (Figure 17) ainsi que l'interface M/CPC.

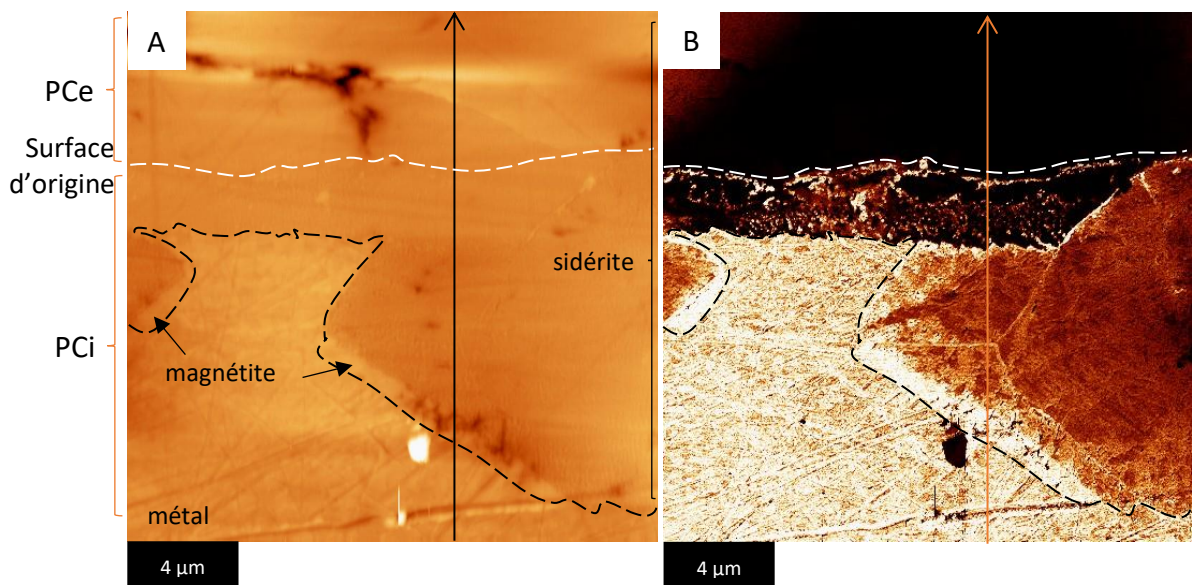


Figure 18- Cartographies de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès principal de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent l'interface PCI/PCE et l'interface M/CPC.

Sur l'image du courant acquise à une tension de +1V (Figure 18B), le métal et les liserés de magnétite à l'interface M/CPC apparaissent brillants indiquant des déplacements électroniques. Comme pour l'échantillon P285NH, deux niveaux en conduction apparaissent dans la sidérite interne. Au contact du métal ou de la magnétite, la sidérite apparaît orange indiquant une conductivité plus faible que celle du métal ou de la magnétite. Dans la partie supérieure de la couche interne, la sidérite présente un caractère isolant. Cependant, des îlots nanométriques brillants, vraisemblablement de la magnétite, sont visibles à l'intérieur de cette couche. Enfin, la couche de sidérite externe apparaît noire donc déconnectée électriquement du métal.

Les flèches noire et orange indiquées dans la Figure 18 sur les images de la topographie et du courant respectivement localisent l'extraction d'un profil en topographie associé à un profil en courant du métal vers le liseré micrométrique de magnétite et les couches de sidérite interne et externe. Les résultats sont présentés en Figure 19.

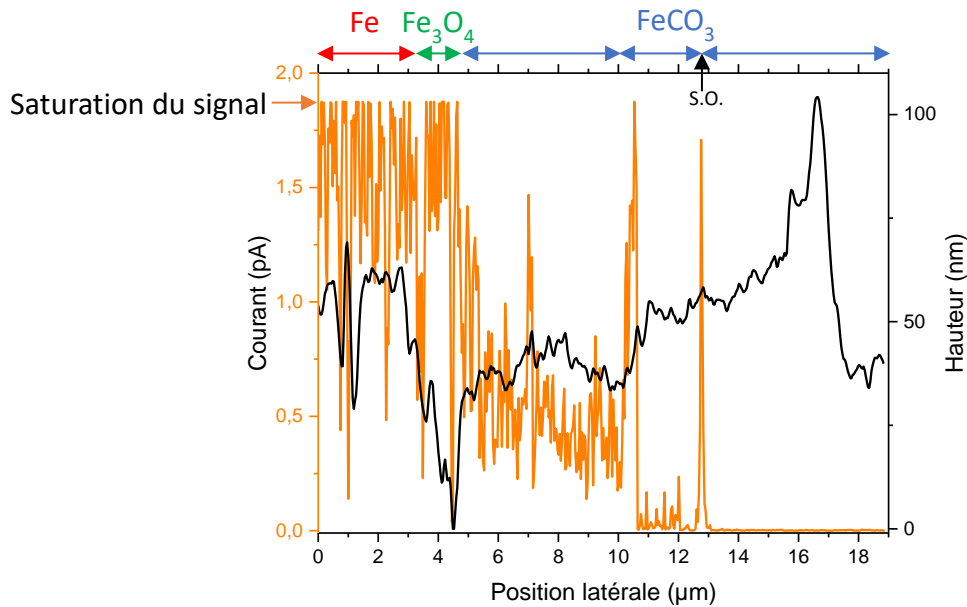


Figure 19- Profils en topographie (noir) et en courant (orange) entre le métal, la magnétite, la sidérite interne et la sidérite externe extrait de la cartographie du courant de la zone représentative du faciès principal de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois

Sur ce graphe, la courbe du courant confirme un caractère conducteur du métal et de la magnétite avec un signal régulièrement à saturation ( $\sim 1,8$  pA). La sidérite des PCi présente quant à elle un niveau de conduction variable mais globalement plus faible que celui du métal ou de la magnétite. La partie proche du métal possède une intensité d'extraction entre 0,2 et 1,8 pA. Dans cette zone, la sidérite présente donc un caractère conducteur. La couche supérieure de la sidérite des PCi comporte une conductivité comprise entre 0 et 1,8 pA (saturation) avec des points à une valeur nulle entre chaque pic de conductivité. La conductivité semble liée à la présence des îlots de magnétite dans la couche de sidérite. Enfin, la courbe du courant nulle sur la sidérite des PCE confirme son caractère isolant. La corrélation du profil de la topographie et du courant confirme l'absence de lien entre topographie et conductivité des phases.

#### 2.2.2.2. *Faciès secondaire*

La Figure 20 correspond à une image MEB en électrons rétrodiffusés localisant les zones étudiées par C-AFM. La première zone comporte le métal, la couche de nontronite, la couche de sidérite interne et la sidérite externe. La seconde zone correspond à un agrandissement réalisé dans la zone 1 de l'interface entre sidérite interne et sidérite externe.

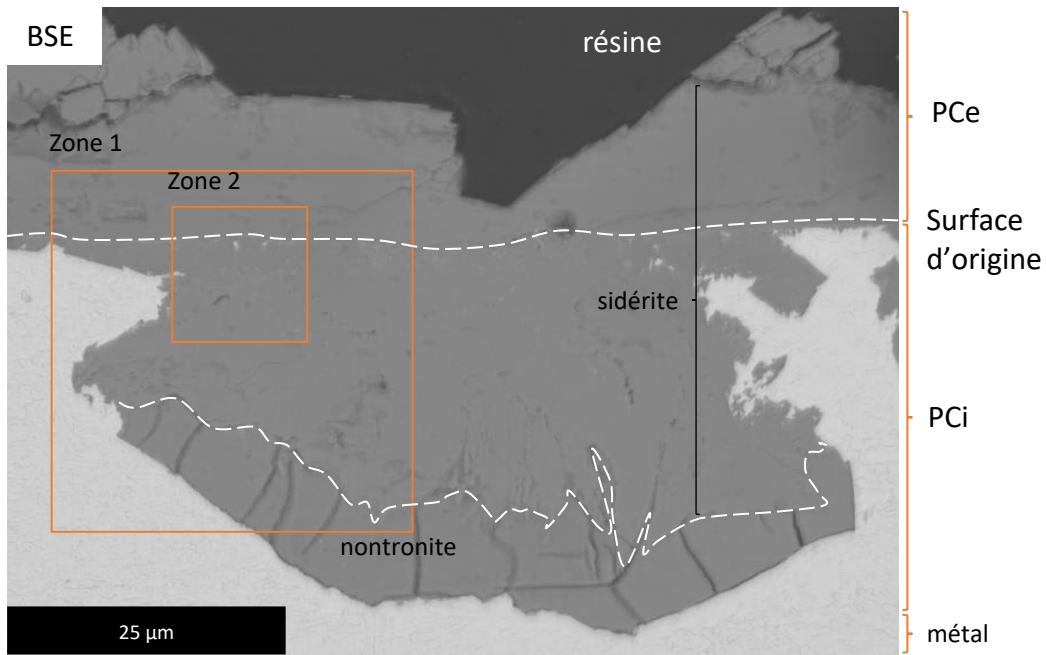


Figure 20- Vue générale de la zone étudiée en C-AFM (carré orange) du faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. MEB, image en électrons rétrodiffusés

Les cartographies de la topographie et du courant acquises sur la zone étudiée représentative du faciès secondaire de l'échantillon Armco sont présentées en Figure 21.

Sur l'image de la topographie (Figure 21A), le métal apparaît rugueux (RMS 27 nm). La couche de nontronite apparaît lisse (RMS = 6 nm) avec des zones allongées plus foncées indiquant des fissures. Les couches carbonatées apparaissent peu rugueuses (RMS de 7 et 6 nm pour les sidérites interne et externe respectivement) avec des zones nanométriques à micrométriques plus foncées suggérant de la porosité ou l'élimination de grains lors du balayage ionique.

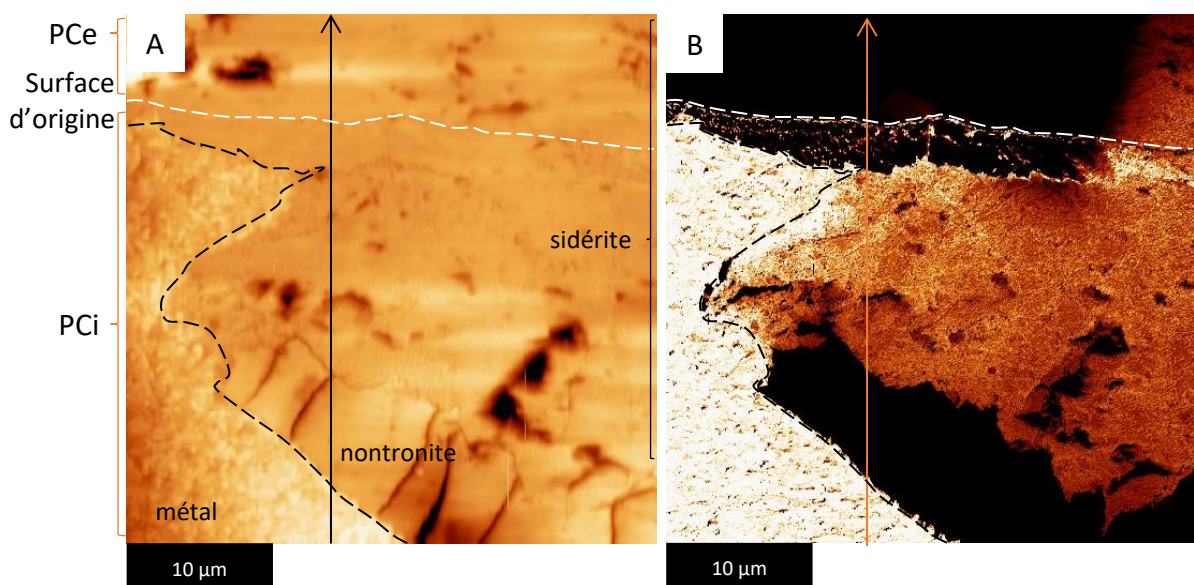


Figure 21- Cartographies principale de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent les interfaces M/CPC et PCi/PCE.

Sur l'image du courant acquise à une tension de +1V, (Figure 21B), le métal apparaît brillant. La couche de nontronite est noire donc déconnectée électriquement du métal. Comme pour l'échantillon P285NH et le faciès principal de l'échantillon Armco, la sidérite constituant les PCI comporte ici deux niveaux de conduction. A proximité de la nontronite, la sidérite apparaît orange indiquant une conductivité électronique homogène plus faible que celles des autres phases conductrices. La partie supérieure de cette couche apparaît noire avec des îlots brillants. Enfin, la sidérite des PCE apparaît majoritairement noire donc non connectée au métal.

Les flèches noire et orange sur les images de la topographie et du courant respectivement dans la Figure 21 localisent l'extraction d'un profil en topographie associé à un profil en courant entre le métal, les PCI et PCE. Les résultats sont présentés en Figure 22.

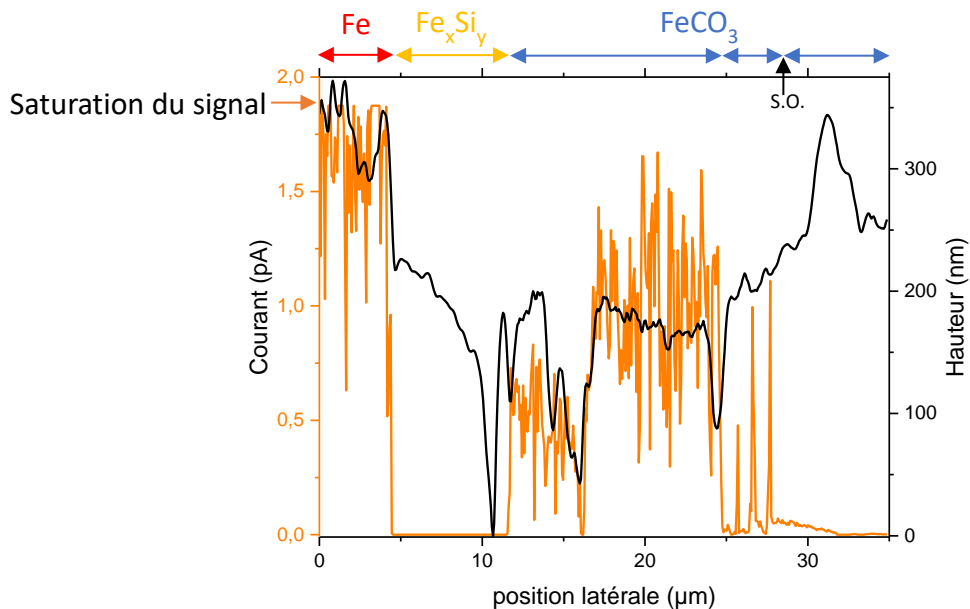


Figure 22- Profil en topographie et en courant entre le métal, la nontronite, la sidérite interne et la sidérite externe extrait de la cartographie du courant de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois

Le profil en courant indique un signal qui atteint régulièrement la saturation sur le métal (~1,8 pA). Le courant est nul dans la couche de nontronite confirmant son caractère isolant. Le profil en courant confirme également les deux comportements en conduction de la sidérite des PCI. La partie inférieure de cette sidérite comporte une conductivité continue tandis que la partie supérieure comporte des pics de conductivité. Enfin, la couche de sidérite des PCE comporte une conductivité qui décroît jusqu'à une valeur nulle. Ici encore, la comparaison du profil en courant avec celui de la topographie confirme l'absence de lien entre conductivité et topographie.

Une caractérisation à plus fort grossissement a été effectuée au niveau de l'interface entre les PCI et les PCE afin d'observer plus finement les niveaux de conceptions des couches carbonatées. Les résultats présentés en Figure 23 mettent en évidence une différence de morphologie de surface entre



sidérite des PCi et des PCe. La sidérite des PCe apparaît lisse tandis que la sidérite des PCi apparaît rugueuse. L'image du courant confirme le caractère isolant de la sidérite des PCe et de la partie supérieure de la sidérite des PCi. Une délimitation nette en conduction apparaît bien dans la sidérite des PCi avec une zone conductrice en interne et une partie isolante en externe comportant des îlots connectés au métal.

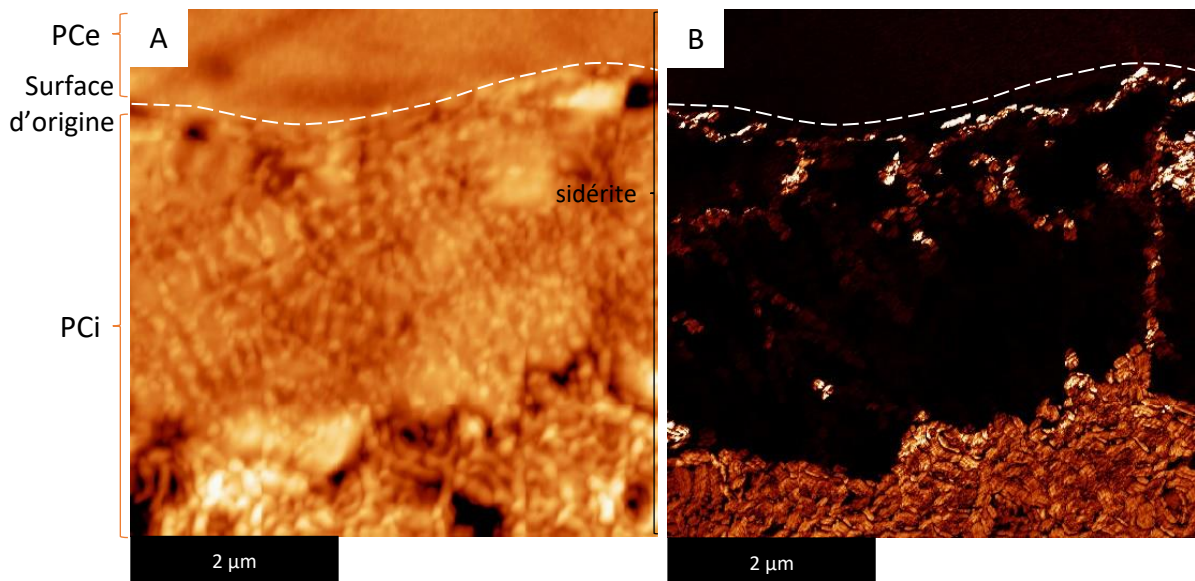


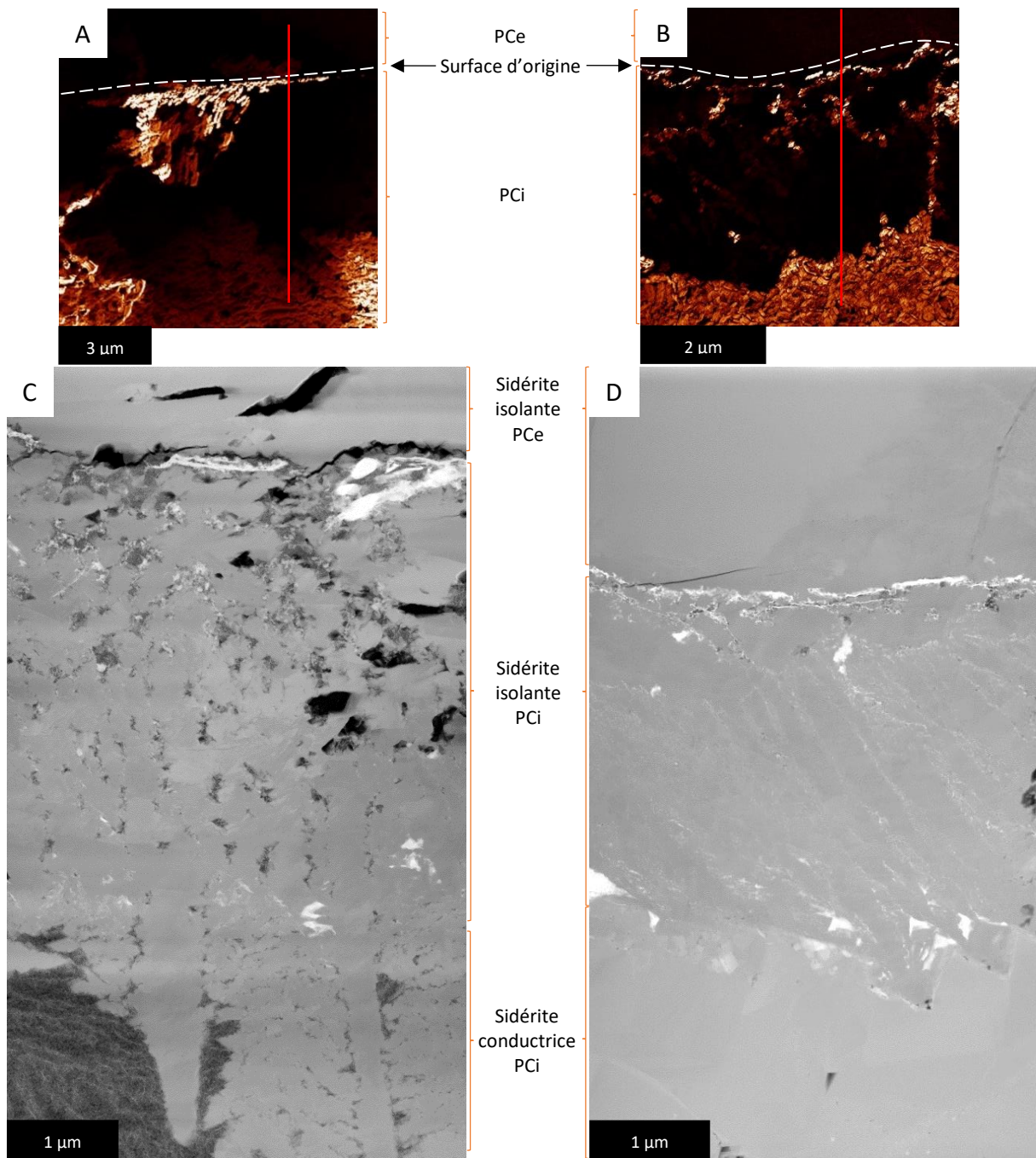
Figure 23- Cartographies locale de la topographie (A) et du courant (B) de la zone représentative du faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois. Les lignes pointillées délimitent l'interface PCi/PCe.

Pour le faciès principal de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois, les résultats des analyses de conductivité par C-AFM mettent en évidence deux niveaux de conduction de la matrice de corrosion carbonatée. En interne des PCi, la sidérite présente une conduction inattendue et homogène tandis que la partie supérieure de cette couche ainsi que la sidérite des PCe sont des isolants électriques. Cependant, dans la partie supérieure des PCi, des îlots nanométriques de magnétite sont électriquement connectés au métal. De même, la magnétite présente à l'interface M/CPC est connectée électriquement au métal. Ainsi, les électrons peuvent se déplacer dans les PCi aux travers de phases aux propriétés conductrices connectées au métal, comme la magnétite ou une sidérite « conductrice ».

Pour le faciès secondaire de l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois, les analyses C-AFM ont fait apparaître les mêmes niveaux de conduction dans la couche de sidérite. De plus, dans les PCi, la couche de nontronite apparaît isolante.

### 3. Caractérisations complémentaires après l'identification de la sidérite conductrice.

Du fait de la caractérisation de la conductivité de la sidérite, les propriétés chimiques des couches carbonatées ont été à nouveau investiguées à l'échelle nanométrique. Pour cela, une lame mince a été prélevée entre les sidérites pour les échantillons P285NH et Armco afin de comprendre la morphologie de ces trois couches de corrosion. Les résultats sont présentés en Figure 24.



Pour les échantillons P285NH et Armco, la sidérite isolante des P<sub>Ce</sub> apparaît homogène en couleur et en morphologie. Quelques porosités apparaissent pour l'échantillon P285NH.

Pour la sidérite isolante des P<sub>CI</sub> sur les échantillons P285NH et Armco, des îlots plus clairs sont visibles dans toute la couche, correspondant vraisemblablement aux îlots nanométriques de magnétite caractérisés dans le chapitre 4. Pour l'échantillon Armco, des filaments nanométriques plus clairs que la matrice carbonatée sont disposés perpendiculairement à l'interface M/CPC. Ces filaments pourraient correspondre aux canaux de conduction.

Pour les échantillons P285NH et Armco, la sidérite conductrice des P<sub>CI</sub> comporte la même intensité de couleur mais pas la même morphologie. En effet, il a été observé dans le chapitre 4, que des silicates de fer sont présents dans les porosités des P<sub>CI</sub> carbonatés pour l'échantillon P285NH. Ainsi les deux phases sont identifiables. Pour l'échantillon Armco, la sidérite conductrice des P<sub>CI</sub> semble similaire à celle des P<sub>Ce</sub> en terme de morphologie et d'intensité de couleur.

La conductivité de la sidérite des P<sub>CI</sub> pourrait provenir d'un dopage en Fe<sup>3+</sup> dans la structure du carbonate. Pour l'échantillon P285NH, la valence du fer a donc été caractérisée par STXM/XANES pour les trois sidérites. Les résultats sont présentés dans la Figure 25.

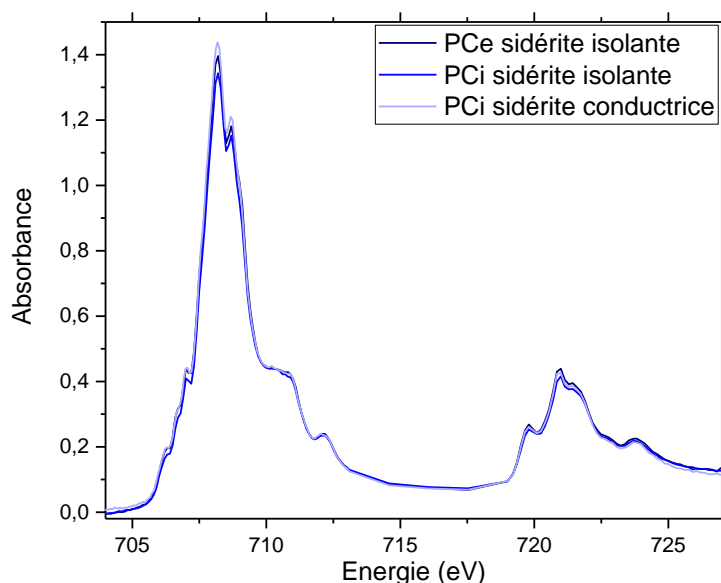


Figure 25- Spectres XANES au seuil L du fer acquis sur les différentes couches de sidérite de l'échantillon P285NH

La superposition des spectres XANES acquis sur les différentes sidérites ne permet pas de déceler de différences spectrales. Si la conductivité de la sidérite provient d'un enrichissement en Fe<sup>3+</sup> dans la structure de la sidérite, il est probable que cet enrichissement soit inférieur à la limite de détection de la technique STXM/XANES. A titre comparatif, la modification du spectre d'absorption au seuil L du fer a été observée sur une poudre de chukanovite comportant un dopage connu en Fe<sup>3+</sup>

(~10%) provenant de Duboscq et al. [3] par rapport à une référence de chukanovite non dopée (ANNEXE D).

## 4. Bilan

Les propriétés de conductivité ont été sondées sur les CPC des échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 à 3 mois.

Les résultats mettent en avant l'absence d'évacuation des électrons vers le front externe des CPC. En revanche, les électrons peuvent migrer au travers des CPC jusqu'à la surface d'origine des échantillons.

Pour l'échantillon P285NH corrodé pendant 1 mois, les électrons se déplacent dans la matrice isolante de sidérite au travers des lamelles de cémentite.

Pour l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois, les électrons se déplacent dans la matrice isolante de sidérite via des chemins de conduction nanométriques de magnétite.

Après 3 mois de corrosion, les mêmes chemins de conduction ont été identifiés autour des deux substrats métalliques.

En revanche, une couche de sidérite a été identifiée avec des propriétés en conduction inattendues. Cette couche carbonatée a été identifiée sur les faciès de corrosion principal et secondaire, à proximité des substrats métalliques. Cette couche entretient les déplacements électroniques entre le métal et la surface d'origine des échantillons.

Enfin, la couche de silicate de fer identifiée à l'interface M/CPC sur les faciès secondaires des échantillons P285NH et Armco est isolante. Cependant, les processus de migration électronique ayant lieu de manière tridimensionnelle, ce caractère isolant local n'empêche pas les déplacements d'électrons dans le reste des CPC.

Les propriétés de conduction des CPC et leur impact sur les processus de corrosion seront discutés dans le chapitre suivant.

## Références

- [1] M. Saheb, D. Neff, C. Bataillon, E. Foy, P. Dillmann, Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2201–2207.
- [2] F. Mercier-Bion, J. Li, H. Lotz, L. Tortech, D. Neff, P. Dillmann, Electrical properties of iron corrosion layers formed in anoxic environments at the nanometer scale, *Corros. Sci.* 137 (2018)
- [3] J. Duboscq, M. Abdelmoula, C. Rémazeilles, M. Jeannin, R. Sabot, P. Refait, On the formation and transformation of Fe(III)-containing chukanovite,  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$ , *J. Phys. Chem. Solids.* 138 (2020).

## **Chapitre 7 : Discussion**

Les chapitres précédents ont présenté les résultats obtenus sur les propriétés physico-électrochimiques des couches de produits de corrosion des échantillons P285NH et Armco corrodés en milieu silicaté et dans l'eau porale synthétique du Cox pendant 1 à 3 mois. Dans ce chapitre, ces résultats seront discutés au regard de la littérature en fonction des propriétés étudiées afin de proposer un mécanisme de corrosion des métaux ferreux dans l'eau porale du Cox.

## 1. Propriétés chimiques des CPC

### 1.1. Bilan des observations

#### 1.1.1. Faciès de corrosion en milieu silicaté

Les échantillons P285NH et Armco ont été corrodés pendant 1 mois dans une eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox sans les espèces carbonatées, et avec ajout d'une réserve de silicium sous forme de MX80. L'objectif de cette expérience était d'observer les propriétés chimiques des CPC en l'absence d'espèces carbonatées en solution. Un schéma de synthèse des observations recueillies sur les échantillons P285NH et Armco est présenté en Figure 1.

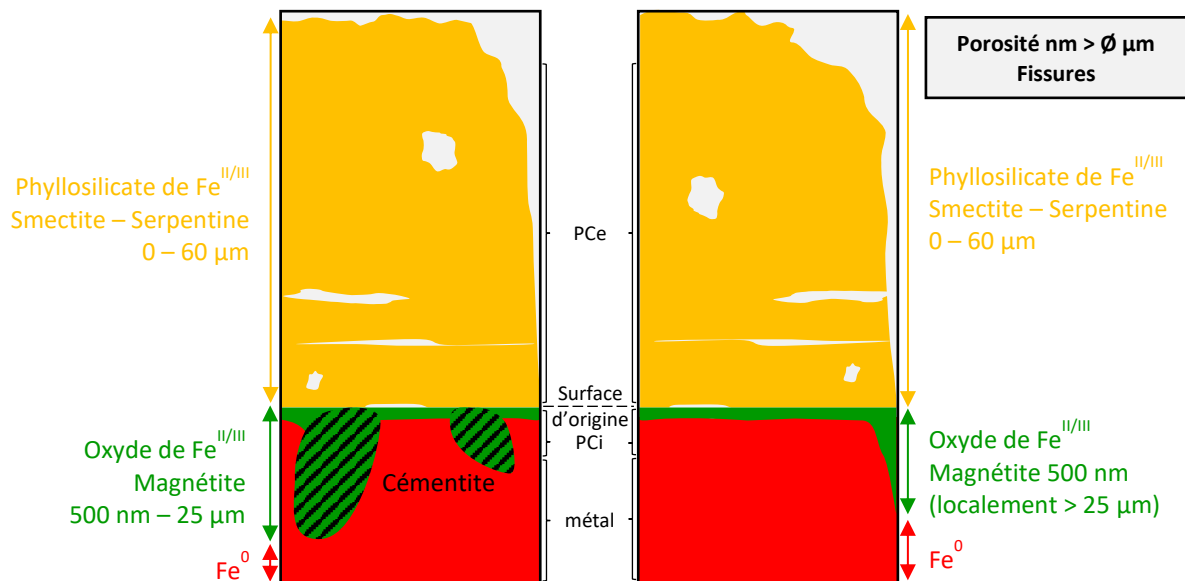


Figure 1- Schéma bilan des observations chimiques réalisées sur les échantillons P285NH et Armco

Après 1 mois de corrosion, les CPC sont composées des mêmes phases pour les deux échantillons. La PCI correspond à une couche continue nanométrique de magnétite bien adhérente au substrat métallique et non poreuse à l'échelle des observations MET. La granulométrie de la magnétite est de l'ordre de la trentaine de nanomètres. La PCe correspond à une couche de silicates de fer peu adhérente aux PCI. Les silicates de fer identifiés sont de type smectite (nontronite) et serpentine.

Pour l'expérience de corrosion en milieu silicaté, l'échantillon P285NH comporte des lamelles de cémentite dans la magnétite mais pas dans les silicates de fer. La surface d'origine a donc été

localisée entre la couche de magnétite (PCi) et les silicates de fer (PCe). Cette localisation a été extrapolée à l'échantillon Armco corrodé dans le même environnement.

### 1.1.2. Faciès après 1 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox

Les échantillons P285NH et Armco ont été corrodés pendant 1 et 3 mois dans l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox. L'objectif de cette expérience était d'observer les propriétés chimiques des CPC formées dans l'eau porale du Cox sans réserve de silicium. Un schéma de synthèse des observations réalisées sur les échantillons P285NH et Armco est présenté en Figure 2.

Après 1 mois de corrosion, les CPC sont composées des mêmes phases pour les deux échantillons : une bi-couche de sidérite calciée et des îlots de magnétite dans la couche interne de sidérite. Ces îlots sont de taille micrométrique à nanométrique à l'interface M/CPC. En revanche, dans la couche de sidérite interne, ces îlots de magnétite sont de taille nanométrique.

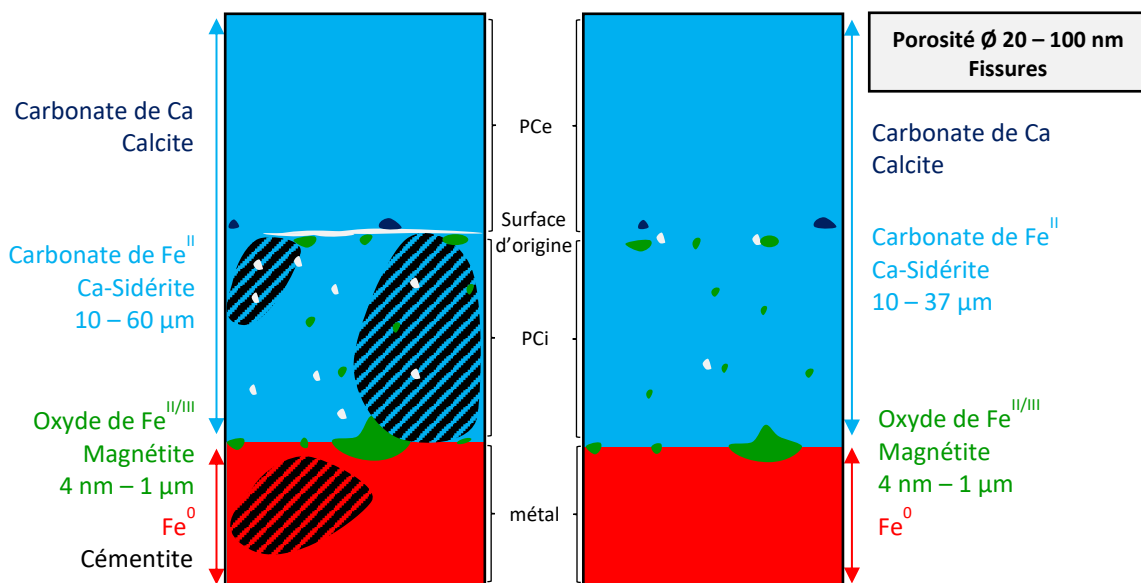


Figure 2- Schéma bilan des observations chimiques réalisées sur les échantillons P285NH et Armco après 1 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox

Pour l'échantillon d'acier ferrito-perlitique P285NH, des lamelles de cémentite sont présentes dans la sidérite interne et dans la magnétite à l'interface M/CPC. Ces lamelles étant initialement présentes dans la microstructure de l'acier, la surface d'origine de l'acier ferrito-perlitique est facilement localisable du fait de leur présence dans les PCi. Cette localisation a été extrapolée à l'échantillon Armco du fait des similitudes dans les caractérisations (présence d'îlots nanométriques



dans les PCi) et d'un calcul du rapport entre la quantité de fer contenu dans l'épaisseur théorique de  $Fe^0$  initial et la quantité de fer total contenue dans les CPC (Chapitre 4).

### 1.1.3. Faciès après 3 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox

Après 3 mois de corrosion, deux mêmes faciès sont identifiés de chacun des substrats métalliques.

Le premier faciès de corrosion, appelé faciès principal, est similaire à celui observé sur les échantillons corrodés pendant 1 mois en terme de morphologie et de structure. Cependant, en interne de la bicouche de sidérite, une troisième couche de sidérite est identifiée (Figure 3). En effet, grâce à une étude complémentaire par C-AFM, une couche discontinue de sidérite a été identifiée avec un caractère conducteur à l'interface M/CPC, contrairement aux deux précédentes qui sont isolantes.

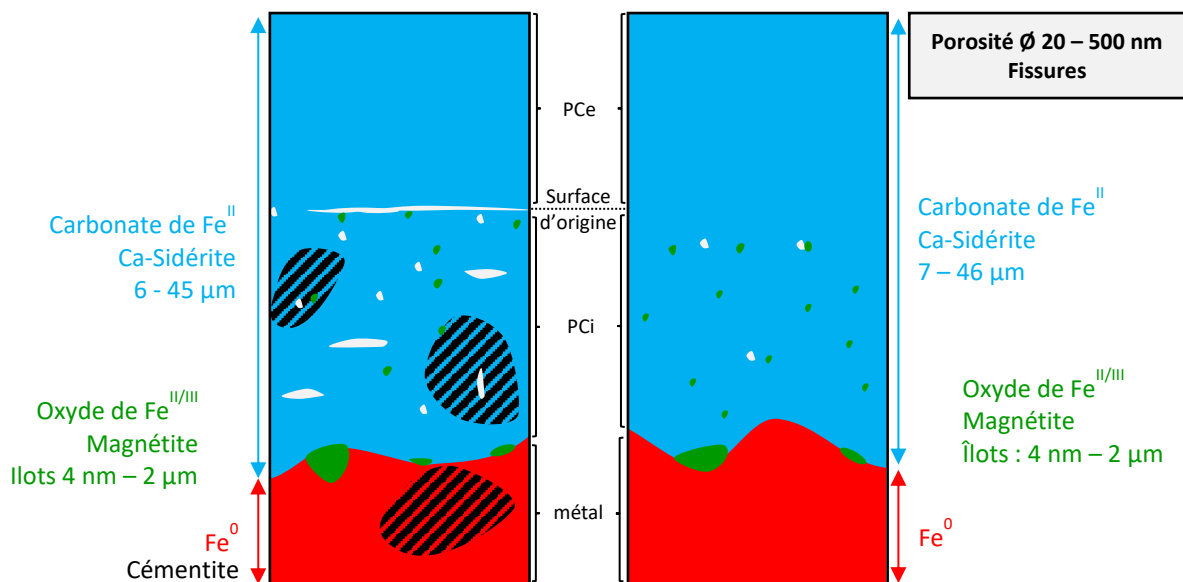


Figure 3- Schéma bilan des observations chimiques réalisées sur le faciès principal des échantillons P285NH et Armco après 3 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox

Le deuxième faciès de corrosion, appelé faciès secondaire car moins présent que le précédent sur la périphérie des échantillons, comporte, en plus de la bicouche de sidérite calciée et de la couche de sidérite conductrice, une couche de nontronite de quelques micromètres d'épaisseur (Figure 4). Cette couche est complétée d'une couche continue nanométrique à micrométrique de magnétite à l'interface M/CPC. Pour l'échantillon P285NH, le silicate de fer a également précipité dans la porosité nanométrique des PCi.

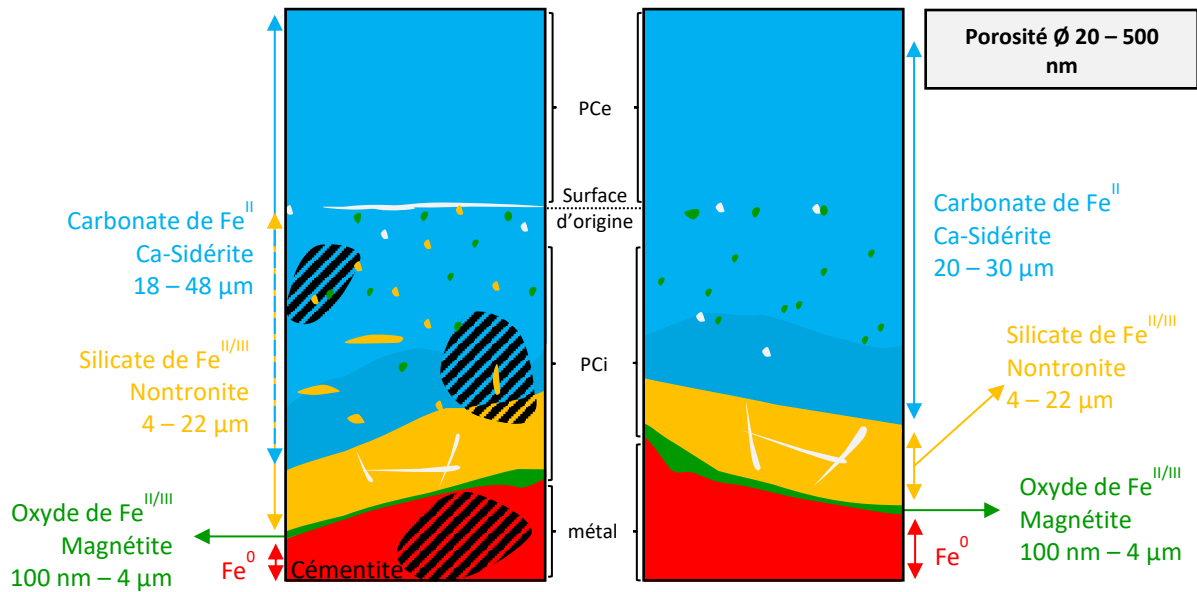


Figure 4- Schéma bilan des observations chimiques réalisées sur le faciès secondaire des échantillons P285NH et Armco après 3 mois de corrosion dans l'eau porale du Cox

Ici encore, pour l'échantillon P285NH, la surface d'origine de l'acier est facilement localisable du fait de la présence de lamelles de cémentite dans la microstructure du métal et qui se retrouvent dans les CPC car elles ne se corrodent pas. Pour l'échantillon Armco corrodé pendant 3 mois, la surface d'origine du substrat métallique a été localisée en extrapolant toutes les observations réalisées sur l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois et l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois.

#### 1.1.4. Etapes de précipitation des CPC carbonatées et silicatées

L'évolution du faciès de corrosion entre les expériences de corrosion de 1 et 3 mois ainsi que l'expérience de remise en corrosion en milieu  $^{13}\text{C}$  mettent en évidence que l'oxydation du fer continue au niveau de l'interface M/CPC de manière hétérogène.

Premièrement, les analyses C-AFM réalisées sur le faciès principal des échantillons corrodés pendant 3 mois ont mis en avant, dans la partie inférieure des PCi, la présence d'une couche discontinue de sidérite comportant une propriété de conductivité non identifiée après 1 mois de corrosion. Il semblerait donc que cette couche se soit formée après la bicouche de sidérite calcifiée initiale. Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  diffusent donc de la solution vers l'interface métallique pour précipiter localement à l'interface M/CPC. Cette observation est supportée par l'expérience de remise en corrosion en milieu carbonaté dopé en  $^{13}\text{C}$  d'un échantillon Armco corrodé pendant 2 semaines. L'identification d'une zone enrichie en  $^{13}\text{C}$  à l'interface M/CPC indique que la sidérite à l'interface M/CPC se forme de manière hétérogène le long de l'interface M/CPC.

Deuxièmement, les analyses effectuées sur le faciès secondaire des échantillons corrodés pendant 3 mois ont mis en évidence une couche de nontronite dans la partie inférieure des PCi, suivie

de la couche de sidérite aux propriétés conductrices, puis de la bicouche carbonatée aux propriétés similaires à l'expérience de corrosion menée pendant 1 mois. Les ions silicates diffusent donc également au travers de la matrice carbonatée pour précipiter à l'interface M/CPC avec les ions ferreux et ferrique. La précipitation de cette couche de silicate de fer pourrait avoir lieu suite à une diminution de la concentration en ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution et dans les CPC.

Ainsi, les ions carbonates et silicates diffusent au travers des CPC et réagissent avec les ions ferreux et ferriques à l'interface M/CPC pour former les produits de corrosion. Une fois la bicouche de sidérite calcifiée formée autour des substrats métalliques, il semblerait que l'oxydation du fer continue de manière hétérogène autour du métal, formant localement une couche de sidérite conductrice suivie ponctuellement d'une couche de nontronite.

## 1.2. Influence de la microstructure sur les CPC

### 1.2.1. Morphologie des CPC

En milieu carbonaté, les études expérimentales liées à l'influence de la microstructure du substrat métallique sur la formation des CPC et notamment de la formation de la sidérite ont été préférentiellement réalisées en comparant des aciers ferrito-perlitiques et des aciers martensitiques. Notamment, Palacios et al. [1], Kahyrian et al. [2] ou encore Barker et al. [3] notent l'importance de la présence et de la forme des lamelles de cémentite. Celles-ci joueraient le rôle de barrière de diffusion pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  lorsque le Fer- $\alpha$  (la ferrite) se corrode. Cela favoriserait ainsi une augmentation locale de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ , du rapport de saturation de la sidérite et de la précipitation de la sidérite.

Dans notre étude, l'influence de la microstructure des substrats métalliques a été comparée entre un acier ferrito-perlitique et une ferrite exempte de lamelles de cémentite. Pour les deux nuances d'acier, les épaisseurs moyennes des CPC sont du même ordre de grandeur, après 1 et 3 mois de corrosion. Les CPC semblent même être plus compactes et adhérentes au métal sur l'échantillon Armco que sur l'échantillon P285NH.

En effet, pour les échantillons P285NH corrodés pendant 1 et 3 mois, la bi-couche de sidérite apparaît régulièrement fracturée parallèlement à l'interface M/CPC, au niveau de la surface d'origine. Ce n'est pas le cas pour les échantillons Armco corrodés pendant 1 et 3 mois qui ne présentent que peu de porosités. Pour les échantillons P285NH, la sidérite des PCi comporte une forte porosité avec des tailles de pores allant jusqu'à 100 nm, comblée ou non par des silicates de fer. Ces observations ne sont effectuées que sur la sidérite des PCi de l'acier ferrito-perlitique suggérant que ces changements de comportement physique sont corrélés à la présence de cémentite dans la microstructure.

Deux hypothèses peuvent être suggérées quant aux phénomènes de corrosion en présence de grains de perlite.

Premièrement, la présence d'une couche de produits de corrosion va réduire le transport d'espèces entre la solution et le métal. Il est tout à fait envisageable que ce phénomène de transport soit accentué ou modifié en présence de cémentite. La chimie de la solution dans les PCI d'un acier ferrito-perlitique pourrait induire une dissolution locale de la couche de sidérite, du fait d'une augmentation de pH, ce qui semble pourtant être en contradiction avec la bibliographie décrite dans le premier paragraphe [1–3].

Deuxièmement, un facteur mécanique pourrait être considéré. La densité de la sidérite étant de  $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$  contre  $7,8 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le fer, les produits de corrosion prennent un volume plus important que le métal [4]. La cémentite étant considérée comme une phase métastable [5], celle-ci ne se corrode pas ou extrêmement lentement. Ainsi, entre les lamelles de cémentite, la ferrite se corrode et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont tendance à rester dans la sidérite des PCI, leur diffusion étant réduite par la présence des lamelles de cémentite. Les produits de corrosion formés sont plus volumineux que le fer métallique. Les grains de perlite sont alors mis sous contraintes mécaniques. La relaxation des contraintes mécaniques pourrait être à l'origine de la présence de porosité dans la sidérite interne. La porosité de la couche interne de sidérite pourrait donc être directement liée à la microstructure du substrat métallique.

Dans l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois, la couche de nontronite ne présente pas de porosité. Cela pourrait s'expliquer par les propriétés gonflantes des smectites. Cette phase va gonfler en présence d'eau et donc combler l'espace. En revanche, les fissures observées dans cette couche pour les échantillons P285NH et Armco peuvent être liées à la rétractation de la structure en feuillet de cette phase suite à l'élimination de molécules d'eau pendant l'étape de séchage des coupons corrodés à l'arrêt de l'expérience.

Pour ces deux hypothèses, les différences de porosité entre les sidérites localisées dans les PCI et les PCE pourraient également être à l'origine de la faible tenue mécanique entre ces deux couches et donc des fissurations observées au niveau de la surface d'origine.

### 1.2.2. Vitesse de corrosion

Après 1 mois de corrosion, la microstructure du substrat métallique semble jouer un rôle sur l'épaisseur des CPC. La moyenne des épaisseurs des CPC est du même ordre de grandeur :  $21 \mu\text{m}$  pour P285NH et  $18 \mu\text{m}$  pour Armco. Cependant, pour l'échantillon P285NH, les mesures des CPC présentent une plus grande dispersion que pour l'échantillon Armco. Cette différence pourrait être liée à la

présence de pénétration locale de la corrosion dans le métal pour l'échantillon P285NH. La présence de cémentite pourrait contribuer à produire des vitesses de corrosion globale légèrement plus élevées. En effet, la cémentite est un site cathodique préférentiel pour la réduction des protons en  $H_2$ . La présence de cémentite induit un couplage galvanique et donc accélère les cinétiques de corrosion.

En revanche, après 3 mois de corrosion, le rôle de la microstructure du substrat métallique sur la morphologie des CPC semble être réduit. En effet, la distribution des valeurs mesurées des épaisseurs des CPC ainsi que l'épaisseur moyenne des CPC sont similaires pour les échantillons P285NH et Armco.

Bien que la microstructure du substrat métallique semble avoir une influence sur la morphologie des CPC, l'impact sur la vitesse de corrosion à ce stade de la corrosion ne semble pas prépondérant. En effet, après 1 et 3 mois de corrosion, les mesures des épaisseurs des CPC entre les échantillons P285NH et les échantillons Armco sont sensiblement les mêmes. Bien que les épaisseurs de corrosion soient localement plus étendues pour les deux échantillons après 3 mois de corrosion, les épaisseurs restent similaires à celles du faciès 1 mois.

La cinétique de corrosion similaire des échantillons P285NH et Armco corrodés dans l'eau porale du Cox est en accord avec les observations sur les cinétiques de corrosion des expériences intégrales CORRIDA et Arcorr2008 correspondant à la corrosion d'un acier ferrito-perlitique et d'une ferrite respectivement dans le Cox avec sa solution porale. En effet, la comparaison des vitesses de corrosion des deux expériences indique que pendant un peu plus d'un an, leur cinétique moyenne de corrosion est similaire [6].

### **1.3. Conséquence de l'absence de carbonate sur les CPC**

Les expériences en milieu carbonaté peuvent être comparées à l'expérience menée en milieu silicaté et en absence de carbonate. En absence de carbonate en solution, le système ne comporte pas de tampon pH, ce qui peut également influencer le type de phases précipitées dans les CPC. Comme il n'y a pas de tampon pH, le pH de la solution est celui de l'eau, qui varie avec la température. A  $120^\circ C$ , le pH du système Fe- $H_2O$  est attendu autour de 5,95 [7].

En absence d'espèces carbonatées en solution, les PCI des échantillons P285NH et Armco après 1 mois de corrosion sont composés d'une couche compacte de magnétite nanométrique à micrométrique comportant des grains nanocristallins. La magnétite n'étant pas stable thermodynamiquement sur des pH inférieurs à 6, il est possible que cette couche croisse par un processus de diffusion de l'oxygène à l'état solide comme présenté dans les modèles PDM et DPCM [8,9]. Cette hypothèse implique que la couche de magnétite passive les substrats métalliques.

L'épaisseur plus importante de cette couche observée dans cette expérience en comparaison à la modélisation et aux autres études expérimentales pourraient être liée à la faible cinétique de dissolution de la montmorillonite, ce qui laisse le temps à la couche de magnétite de croître. La microstructure du substrat métallique a une influence sur la morphologie de cette couche. Les explications sont présentées dans le Chapitre 3 et ne seront pas rediscutées ici.

Les PCe sont quant à eux formés d'une couche diffuse et très peu adhérente de silicate de fer de type smectite (nontronite) et serpentine.

L'absence d'espèces carbonatées en solution, ou de tampon pH, permet la formation d'une couche continue, épaisse et compacte de magnétite à l'interface M/CPC après seulement 1 mois de corrosion. En revanche, les PCe sont très peu adhérents et semblent n'avoir aucune influence sur la réduction du transport d'espèces entre la solution et l'interface M/CPC.

## 1.4. Comparaison des faciès de corrosion avec la littérature

### 1.4.1. Couches de carbonate de fer

Pour les expériences de corrosion de 1 et 3 mois dans l'eau porale du Cox, la matrice principale de corrosion a été identifiée comme une bicouche de sidérite contenant environ 10%<sub>m</sub> de calcium.

Cette structure en bicouche des CPC carbonatées a déjà été observée dans des études menées sur la corrosion du fer en milieu anoxique carbonaté. Notamment, Zhao et al. [10] et Gao et al. [11] ont identifié la formation d'une bicouche de sidérite contenant du calcium en milieu anoxique carbonaté, à 90°C, pH 6.5 et P(CO<sub>2</sub>) de 25 et 10 bar respectivement. Cependant, la localisation de la surface d'origine entre ces deux couches ne semble pas avoir été identifiée au cours de ces études.

Une matrice de corrosion similaire a également été observée sur les expériences intégrales et les analogues archéologiques en utilisant une méthodologie de travail comparable.

Pour les analogues archéologiques, bien que l'épaisseur moyenne des CPC soit 10 fois supérieure (118 +/- 54 μm) à celles des échantillons P285NH et Armco (~20 μm), la matrice principale des CPC correspond également à une couche formée de carbonate de fer de type sidérite et chukanovite. Saheb [4] a caractérisé par des analyses EDS la présence de calcium à hauteur de 5%<sub>m</sub> dans ces carbonates de fer formés sur 450 ans à température constante à un mètre de profondeur dans le sol.

Pour les expériences intégrales CORRIDDA [12–16] et Arcorr2008 [17,18], les couches de carbonate de fer sont identifiées comme de la sidérite riche en calcium et de la chukanovite. Les

analyses chimiques réalisées dans les couches carbonatées mettent en avant la présence de calcium à hauteur de 5-6 % at.

Ainsi, en comparaison avec les études menées sur les analogues archéologiques ainsi que sur les expériences intégrales mises en place dans le cadre de l'étude de la corrosion du fer dans le contexte du stockage, les CPC carbonatées comportent donc bien des similitudes avec les expériences de cette thèse. La présence de calcium dans la structure de la sidérite pour les systèmes étudiés dans cette thèse, pour les expériences intégrales et les analogues archéologiques apparaît comme un marqueur de l'environnement dans les produits de corrosion carbonatés.

Ces cations divalents se substituent aux cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans la structure du carbonate, tout en conservant une configuration rhomboédrique. Railsback [19,20] note que la présence de calcium dans la structure de la sidérite induit une meilleure stabilité du composé ( $\log K_{sp}(25^\circ\text{C}) = -11,4$  pour l'ankérite  $\text{FeCaCO}_3$ ,  $-10,4$  pour la sidérite  $\text{FeCO}_3$  et  $-8,5$  pour la calcite  $\text{CaCO}_3$ ).

Comme observé par Esmaeely et al. [37], and Rizzo et al. [39], en fonction de la quantité de cations divalents, notamment de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution, les CPC carbonatées ne vont donc pas avoir les mêmes propriétés de ralentissement de la vitesse de corrosion (Chapitre 1) [3]. Dans l'étude présentée ici, le calcium est présent dans le milieu de corrosion initial à hauteur de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , soit environ 400 ppm. Les CPC sont composées d'un carbonate mixte Fe/Ca, avec le fer comme élément majoritaire. Les conditions environnementales sont donc réunies pour que les CPC carbonatées précipitées ralentissent le transport d'espèces entre la solution et l'interface métallique, et donc la vitesse de corrosion.

Les facteurs pH,  $P(\text{CO}_2)$  et température sont également à rappeler dans la précipitation des CPC carbonatée. Dugstad et al. [21] notent qu'au-delà de  $80^\circ\text{C}$ , plus la température augmente, plus la vitesse de corrosion diminue, le pH et la  $P(\text{CO}_2)$  ayant alors un impact moindre sur les processus de corrosion. Dans notre étude, la température va donc jouer un rôle prépondérant dans la réduction de la vitesse de corrosion en accélérant les cinétiques de précipitation des CPC carbonatées.

#### 1.4.2. Couche de silicate de fer

La présence d'une couche de silicate de fer dans les PCi à proximité de l'interface M/CPC pour le faciès secondaire des échantillons P285NH et Armco après 3 mois de corrosion, va dans le sens des observations réalisées sur les expériences CORRIDDA et Arcorr2008.

La quantification du silicium dans les silicates de fer est similaire entre le faciès secondaire de l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois et l'expérience CORRIDA 76 mois [15,16]. Cette couche

a été caractérisée comme un mélange de deux phyllosilicates TOT : la minnesotaite et la nontronite [16]. Ce dernier a également été caractérisé sur l'échantillon P285NH.

De même, les analyses élémentaires réalisées dans les couches de silicate de fer de l'expérience Arcorr2008 mettent en évidence une proportion en silicium, oxygène et fer similaire à celle identifiée dans le faciès secondaire de l'échantillon Armco (~55% at. O, 21 % at. Si, 21% at. Fe) [17,18].

Ainsi, la structure des silicates fer identifiées dans le faciès de corrosion secondaire des échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois sont similaires à ceux caractérisés dans les expériences intégrales CORRIDA et Arcorr2008.

### 1.4.3. Couche d'oxyde de fer à l'interface M/CPC

Pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 à 3 mois, de la magnétite a été caractérisée sous forme d'îlots nanométriques à micrométriques entre le métal et la sidérite et sous forme d'une couche continue entre le métal et la nontronite.

Du fait de son impact sur les mécanismes de corrosion, la caractérisation de cette couche d'oxyde de fer à l'interface M/CPC a fait l'objet de nombreuses études de l'échelle micrométrique à nanométrique sur les analogues archéologiques [22] et sur les expériences intégrales [23,24]. Sur les analogues archéologiques et expériences intégrales, cette couche a été identifiée comme un mélange d'oxyde de fer de type magnétite/maghémite avec des variations d'épaisseurs allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

En milieu anoxique, deux processus permettent de former de la magnétite. Le premier est un processus de précipitation gouverné par la thermodynamique et conduisant à un composé néoformé. La magnétite ainsi formé est alors poreuse. Le second est un processus de transformation à l'état solide gouverné par la cinétique d'oxydation du fer. La magnétite correspond dans ce dernier cas à une phase de passivation de l'acier en contact avec le métal et non poreuse.

Sur les analogues archéologiques provenant du site archéologique de Glinet, une couche d'oxyde non poreuse a bien été identifiée à l'interface M/CPC grâce à une expérience de traçage en milieu eau deutérée par Leon et al. [25]. L'absence de deutérium dans la couche de magnétite par rapport au reste des CPC a permis de poser l'hypothèse que la couche provient du processus de passivation de l'acier.

Cette expérience de traçage en eau deutérée a été reprise pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 et 3 mois. Ainsi, bien que présent en plus faible quantité que dans le reste



des CPC, du deutérium a été identifié dans les îlots micrométriques ou couche micrométriques de magnétite à l'interface M/CPC. La magnétite est donc poreuse et perméable. Cette phase correspond donc à une néoformation pilotée par les lois de la thermodynamique. Pour les îlots de magnétite de taille nanométrique, la caractérisation de leur perméabilité n'a pas été possible en raison de la limite de résolution spatiale de la technique analytique utilisée. Leur mode de formation reste indéterminé entre le processus de néoformation ou d'oxydation du fer.

Dans le cas des systèmes corrodés dans l'eau porale du Cox présentés dans cette thèse, les échantillons métalliques n'ont probablement pas encore atteint un état passif induit par la présence d'une couche d'oxyde.

En résumé, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude se rapprochent donc de ceux de la littérature. Les expériences menées dans une eau synthétique représentative de l'eau porale du Cox mettent en avant des phases de nature et d'agencement similaires aux expériences intégrales. Les systèmes apparaissent simplifiés par rapport aux analogues archéologiques et aux expériences intégrales puisqu'un seul type de carbonate de fer (sidérite calcinée) a été identifié comme matrice principale de corrosion et un seul type d'oxyde de fer à l'interface M/CPC. De plus, les silicates de fer identifiés localement dans l'expérience de 3 mois de corrosion sont de nature similaire (nontronite) à ceux caractérisés dans les expériences intégrales. Enfin, l'interface M/CPC présente localement des îlots nano à micrométriques de magnétite correspondant à des phases néoformées poreuses.

## 2. Etude de la réaction cathodique

La réaction cathodique implique deux espèces : les protons  $H^+$  et les électrons  $e^-$ . Pour étudier la réaction cathodique, il est possible de suivre soit le déplacement des protons en étudiant la diffusion de l'eau dans les CPC, soit le déplacement des électrons.

### 2.1. Diffusion de l'eau dans les CPC

La perméabilité à l'eau des CPC des échantillons corrodés pendant 1 mois et 3 mois a été caractérisée avec une expérience de traçage en solution dans laquelle l'eau a été substituée par de l'eau deutérée. Le deutérium des molécules adsorbées dans les CPC peut ensuite être détecté en ToF-SIMS.

Pour les phases identifiées après 1 et 3 mois de corrosion sur les échantillons P285NH et Armco, une tendance a été identifiée.

Le traçage en milieu deutéré confirme le caractère perméable de la sidérite. Cette observation a déjà été réalisée sur des analogues archéologiques [25]. L'eau peut donc diffuser à travers ces

couches carbonatées. Cette observation va dans le sens des conclusions de De Motte et al. [26] excluant un rôle de couche passivante des carbonates mais suggérant un rôle de pseudo-passivation de cette couche. La couche de carbonate pourrait avoir un effet de ralentissement du transport de masse entre la solution et le métal du fait même de sa présence, induisant potentiellement des modifications de la chimie de la solution dans les CPC.

En présence d'une zone enrichie en calcium et d'un appauvrissement en fer dans la structure du carbonate, l'enrichissement en deutérium est localement plus important. La composition élémentaire de la couche carbonatée semble donc influencer sa perméabilité à l'eau. Cette observation rejoint celles réalisées pour différentes concentrations de calcium en solution [27,28]. Passé 1000 ppm de calcium en solution, la vitesse de corrosion ne diminue pas.

Pour les zones présentant une couche de nontronite, celle-ci apparaît nettement enrichie en deutérium par rapport aux couches carbonatées. Cette observation peut être reliée aux propriétés gonflantes des silicates de fer de la famille des smectite. L'eau peut facilement s'infiltrer entre les feuillets silicatés et faire ainsi gonfler la structure du phyllosilicate. Les substitutions de l'eau en eau deutérée ou l'accumulation d'eau deutérée dans les espaces interfoliaires pourraient expliquer cette forte détection du deutérium dans les couches de nontronite.

Enfin, la couche de magnétite observée à l'interface M/CPC a une perméabilité à l'eau moindre que celles des couches carbonatées et silicatées. L'eau peut donc diffuser au travers la magnétite mais sa diffusion semble être nettement réduite. Cette conclusion concorde avec les conclusions électrochimiques de De Motte et al. [26] lorsqu'ils relient la présence de magnétite à l'interface M/CPC à une limitation du transport de masse observée sur leur spectre d'impédance.

Ainsi, le rôle de la magnétite dans la réduction du transport d'espèces entre la solution et l'interface M/CPC est nettement plus important que celui des couches de corrosion carbonatées et silicatées. Un résumé des observations est présenté en Figure 5.

Bien que dépendant de la nature des phases présentes dans les CPC, le transport d'espèces est possible dans toutes les CPC. La localisation de la réaction cathodique va donc être dépendante des déplacements électroniques dans les CPC.

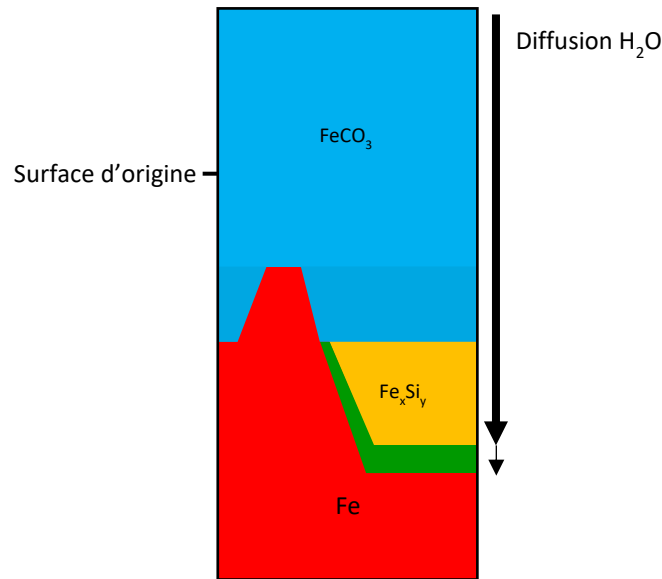


Figure 5- Représentation schématique du transport de l'eau entre la solution et les CPC pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 3 mois. Ces observations sont également valables pour le faciès après 1 mois de corrosion. L'épaisseur de la flèche noire indique une diffusion de l'eau plus importante dans les couches carbonatées et silicatées que dans la couche d'oxyde.

## 2.2. Migration des électrons dans les CPC

Pour les échantillons P285NH et Armco, les courbes  $i/V$  effectuées entre le métal et une goutte de gallium déposée sur la surface extérieure des CPC montrent l'absence de déplacement électronique. De manière générale, les électrons n'atteignent donc pas la surface externe des Pce et la réaction cathodique ne peut y avoir lieu.

La comparaison des mesures de conductance sur coupe transversale (C-AFM) et en global sur la surface des échantillons (goutte de gallium) montre que le front de réduction cathodique se situe uniquement dans les PCi. Il n'y a pas de réaction cathodique dans les Pce.

En se référant à l'expérience de remise en corrosion en milieu cuivreux d'analogues archéologiques réalisée par Saheb et al. [29], nous pouvons émettre l'hypothèse que le front de la réaction cathodique est localisé au niveau de la surface d'origine, entre la couche interne nommée « couche de produits denses » et la couche externe nommée « milieu transformé » dans le cas des analogues archéologiques, ce qui correspond à l'interface PCi/Pce dans le cas de cette étude.

Pour les échantillons P285NH et Armco corrodés pendant 1 mois, la matrice carbonatée est isolante. Les électrons traversent les PCi via des phases conductrices. Pour l'échantillon P285NH, les électrons migrent au travers de la magnétite lorsqu'elle est connectée au métal et des lamelles de cémentite. Pour l'échantillon Armco corrodé pendant 1 mois, les électrons migrent également au travers de la magnétite lorsqu'elle est connectée au métal, mais aussi via des chemins de conduction nanométriques formés vraisemblablement de magnétite et localisés dans la sidérite isolante.

Après 3 mois de corrosion, un autre mode de déplacement électronique apparaît. Sous la bicouche de sidérite calcifiée, une troisième couche de sidérite est identifiée avec une propriété en conduction homogène qui semble provenir du carbonate de fer lui-même. La présence de la couche micrométrique de nontronite isolante ne modifie pas les déplacements électroniques car elle est isolante. Il faut rappeler que les déplacements électroniques se font dans le volume de la couche mais que les mesures de conductance par C-AFM sont réalisées en surface sur des coupes transversales.

Les déplacements électroniques se font donc du métal vers les PCI au travers de différents réseaux de conduction en fonction du substrat métallique et des propriétés des CPC. Un résumé des observations est présenté en Figure 6.

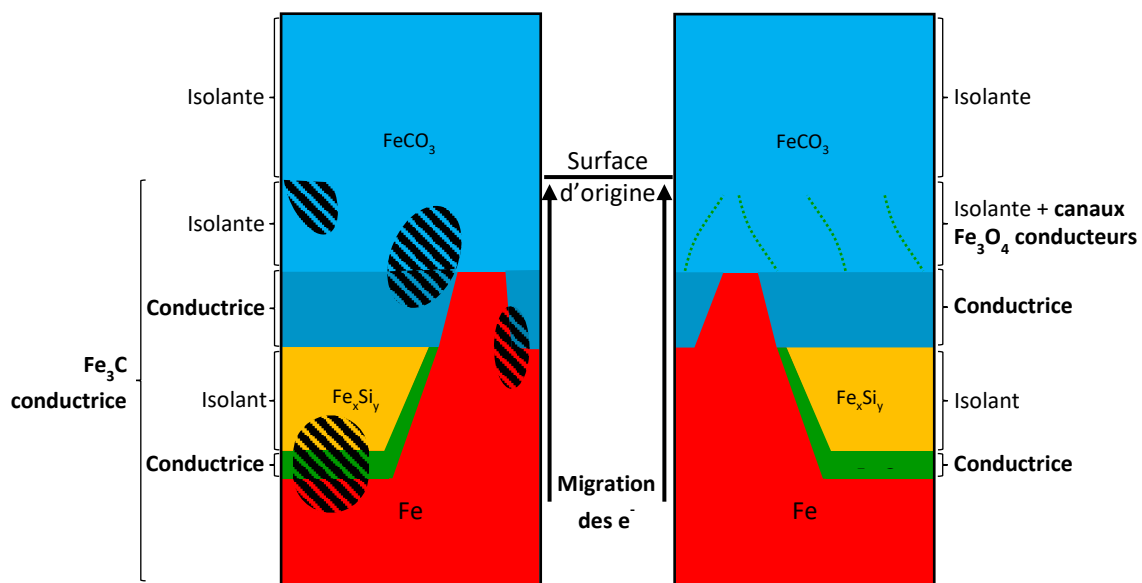


Figure 6- Représentation schématique du transfert d'électrons entre le métal et les CPC pour les échantillons P285NH (gauche) et Armco (droite) corrodés pendant 3 mois. Ces observations sont également valables pour le faciès après 1 mois de corrosion.

Pour l'acier ferrito-perlitique, les électrons peuvent passer du métal vers les CPC au travers des lamelles de cémentite qui sont d'excellents conducteurs électriques. Il est probable que la cinétique du transfert électronique soit rapide. Pour la ferrite, les électrons circulent quant à eux au travers d'un réseau de phases conductrices nanométriques, très probablement constituées de magnétite, connectées au métal dans le volume de la sidérite des PCI. De plus, après 3 mois de corrosion, la présence d'une couche de sidérite conductrice de plusieurs micromètres d'épaisseur et exempte de canaux de conduction de magnétite a été identifiée à l'interface M/CPC. Elle permet également les déplacements d'électrons du métal vers les CPC avec une conductance plus faible.

La présence de ces chemins de conduction pourrait expliquer l'allure ohmique de la courbe observée par Saheb sur les analogues archéologiques dont la microstructure du substrat métallique se rapproche de l'échantillon Armco. En effet, par l'acquisition de courbes courant/potentiel en solution sur les analogues archéologiques, Saheb [4] avait obtenu une courbe  $i/V$  linéaire caractéristique d'une

relation de type loi d'Ohm, suggérant que la réaction cathodique est gouvernée par le transfert électronique dans les CPC.

Pour la ferrite, ces phases qui permettent le déplacement des électrons conditionnent un transfert électronique plus faible que sur l'acier ferrito-perlitique. Cette différence entre l'acier ferrito-perlitique et la ferrite pourrait être la cause des différences sur les vitesses de corrosion à long terme observées dans les expériences intégrales CORRIDA et Arcorr2008 [6].

### 3. Mécanisme de corrosion des deux nuances d'aciers (ferritique et ferrito-perlitique) dans l'eau porale du Cox

L'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation à l'aide de la confrontation avec les données de la littérature vont permettre de proposer un mécanisme de corrosion. Pour expliquer les phénomènes observés, quelques considérations générales sont abordées en préambule sur la présence de Fe<sup>III</sup> dans un système anoxique.

Le fer identifié dans les produits de corrosion est majoritairement à la valence +II du fait de la présence prépondérante de la sidérite. En revanche, le fer à la valence +III est également bien identifié du fait de la présence de nontronite et la magnétite, toutes deux de valence mixte Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>.

Pour former ces deux dernières phases, il faut générer, en plus des ions Fe<sup>2+</sup>, des ions Fe<sup>3+</sup>. La cinétique d'oxydation du fer en cations peut être décrite par des lois de Butler-Volmer :

$$v_{Fe^{2+}} = k_{Fe}^{II} \exp[2\alpha_{II}\gamma E] - m_{Fe}^{II} a_{Fe^{2+}} \exp[-2\beta_{II}\gamma E] \quad (13)$$

$$v_{Fe^{3+}} = k_{Fe}^{III} \exp[3\alpha_{III}\gamma E] - m_{Fe}^{III} a_{Fe^{3+}} \exp[-3\beta_{III}\gamma E] \quad (14)$$

où  $k$  et  $m$  sont des constantes cinétiques qui s'expriment en mol/m<sup>2</sup>/s,  $a$  l'activité du cation,  $\alpha$  le coefficient du transfert de charge anodique et  $\beta$  celui du transfert de charge cathodique,  $\gamma = \frac{F}{RT}$  (avec  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin) et  $E$  le potentiel. Le premier terme concerne la réaction anoxique d'oxydation du fer tandis que le second a trait à la réaction cathodique inverse. Ces équations indiquent que même si le terme de la réaction cathodique est nul, il y aura toujours production de Fe<sup>II</sup> et de Fe<sup>III</sup>. Comme la valence du cation intervient dans l'argument de l'exponentielle anodique, il faut rappeler que la cinétique de production des cations ferreux augmente en puissance 2 du potentiel  $E$ , tandis que la cinétique de production des cations ferriques augmente en puissance 3 de ce même potentiel. En résumé, la proportion de production de cations ferriques dans la somme des productions cationiques augmente avec le potentiel  $E$ .

Nous considérerons donc dans la suite la formation de  $Fe^{2+}$  et de  $Fe^{3+}$  en solution.

### 3.1. Formation de la bi-couche de sidérite calciée

La bi-couche de sidérite se forme de part et d'autre de la surface d'origine de manière homogène comme présenté en Figure 7.

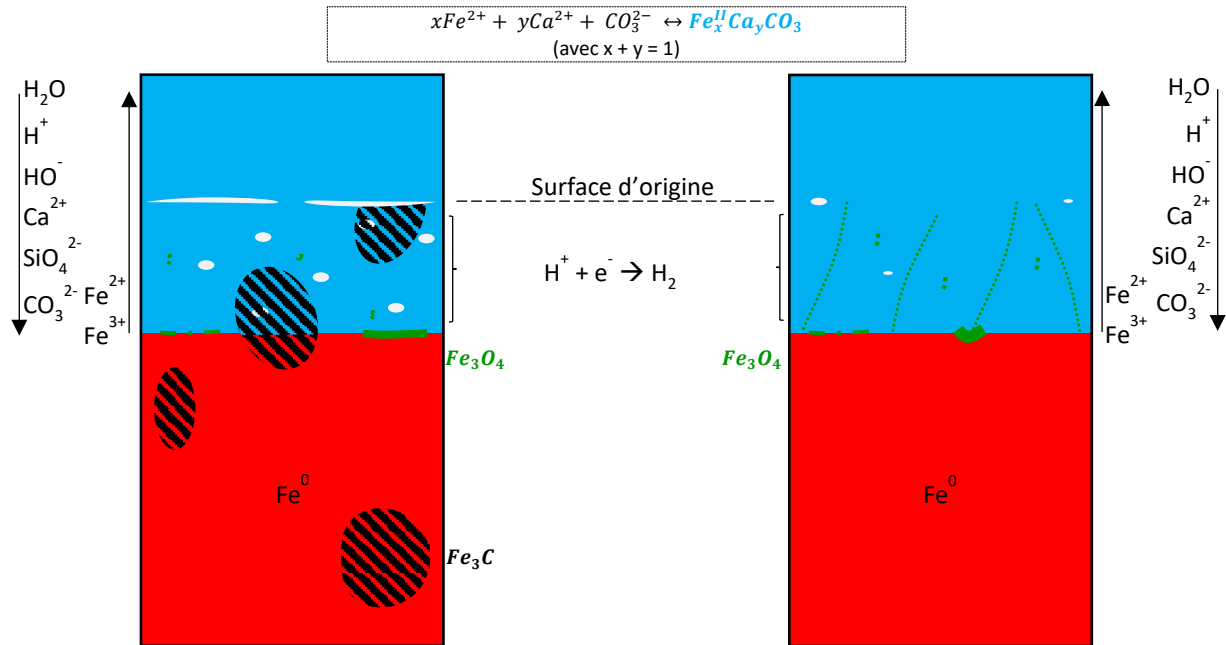


Figure 7- Formation de la bi-couche de sidérite calciée

Une fois la solution chargée en espèces carbonatées, la concentration en  $CO_3^{2-}$  peut être considérée comme homogène en solution. La pH de la solution est estimé inférieur à pH 6 [30]. Comme le fer s'oxyde, la concentration en  $Fe^{2+}$  augmente autour des substrats métalliques. Les conditions thermodynamiques du système de corrosion sont en faveur de la précipitation de sidérite autour du substrat métallique :  $Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeCO_3$  (7).

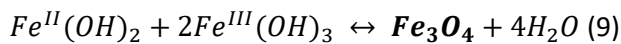
Nous avons vu précédemment que le moteur de cette réaction est le ratio de saturation de la sidérite  $RS = \frac{a_{Fe^{2+}} + a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}}$ . Ici, la sidérite calciée précipite sous forme d'une bicouche dont l'interface correspond à la surface d'origine. Pour l'échantillon P285NH, la sidérite des PCI va se redissoudre ou se fissurer en créant de la porosité du fait de la présence de cémentite comme développé dans la partie 1.2.1

La densité de fer étant environ deux fois supérieure à celle de la sidérite, cette couche croit de part et d'autre de la CPC. Le volume de sidérite étant alors environ deux fois supérieur au volume de fer, la sidérite des PCI précipite dans la partie métallique initiale et la sidérite des PCE correspond au relargage des ions surnuméraires. Une fois le transport d'espèce soit suffisamment ralenti au sein des CPC, le substrat métallique atteint un état d'équilibre temporaire.

### 3.2. Précipitation et dissolution de la magnétite

En parallèle de la formation de la bicouche de sidérite, de la magnétite se forme dans différentes localisations des CPC, soit à l'interface M/CPC, soit dans les PCi. La magnétite peut se former soit par précipitation, soit par déplacement de lacunes électroniques.

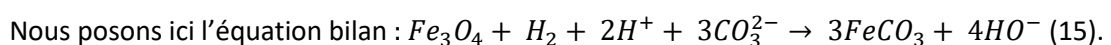
Lorsqu'elle se forme par précipitation, la réaction peut s'écrire selon la formule suivante :



Thermodynamiquement, cette réaction peut avoir lieu du fait d'une variation locale du pH vers un pH plus basique. Cela peut se produire par exemple si la couche de carbonate de fer réduit la diffusion de l'eau et donc le réapprovisionnement en protons consommés par la réaction cathodique. De Motte et al. [31] ont mis en évidence qu'en milieu anoxique carbonaté (1% NaCl, pH=6.6, 80°C,  $P(CO_2) = 0,54$  bar), le pH est plus élevé à l'interface M/CPC ( $7 < pH < 7,2$ ) que dans la solution. Nous proposons que ce phénomène de déplacement du pH peut également se produire dans les CPC des systèmes étudiés ici, permettant la précipitation d'îlots micrométriques de magnétite à l'interface M/CPC.

Quant aux îlots nanométriques de magnétite, ils peuvent également être formés par précipitation. Cependant, comme leur perméabilité n'a pu être mesurée, la possibilité d'une formation par un processus solide amenant à une couche passivante ne peut être écartée.

Des îlots de magnétite de taille nanométrique à micrométrique ont été observés à l'interface M/CPC. Or, ces îlots ne sont observés qu'avec une taille nanométrique dans les CPC carbonatées. Au contact du métal, les îlots de magnétite sont au potentiel de corrosion du métal. La régression de l'interface d'oxydation du fer et la formation de sidérite isolante conduit à une déconnexion des îlots du métal. Ils ne sont plus au potentiel du métal mais au potentiel (interne) de Galvani de la phase. Ils évoluent alors vers un équilibre avec cette phase. La réaction d'équilibre de la magnétite avec la solution environnante pourrait alors être en faveur d'une dissolution des îlots micrométriques de magnétite, laissant, in fine, des reliquats nanométriques de magnétite dans la couche de sidérite interne.



Cette équation permet d'expliquer la dissolution des îlots micrométriques de magnétite une fois déconnecté du métal ainsi que la disparition du  $Fe^{III}$  provenant de la magnétite dissoute. Le  $H_2$  proviendrait de la réaction cathodique et diffuserait dans les CPC comme toutes les autres espèces ( $H^+$  ou  $CO_3^{2-}$ ).

### 3.3. Formation des canaux de conduction de magnétite pour l'échantillon Armco

Les mesures C-AFM ont montré la présence de canaux de conduction dans les PCi carbonatées pour les échantillons P285NH et Armco. Ces canaux permettent aux électrons de se déplacer du métal en zone externe des PCi. Ainsi, les protons  $H^+$  peuvent être réduits dans toutes les PCi au contact de ces canaux conducteurs. La réaction cathodique est donc délocalisée vis-à-vis de la réaction anodique.

Pour l'échantillon P285NH, ces canaux de conduction correspondent aux lamelles de cémentite présentes initialement dans la microstructure du substrat métallique. Ils sont donc toujours connectés au métal dans le volume de la couche.

Pour l'échantillon Armco, ces canaux de conduction ont été identifiés comme des oxydes de fer de type magnétite en diffraction électronique associée au MET. Nous proposons ici que, les canaux de conduction se forment par précipitation en continu de magnétite pendant la croissance de la couche de sidérite, formant un liseré connecté au métal, selon le schéma présenté en Figure 8.

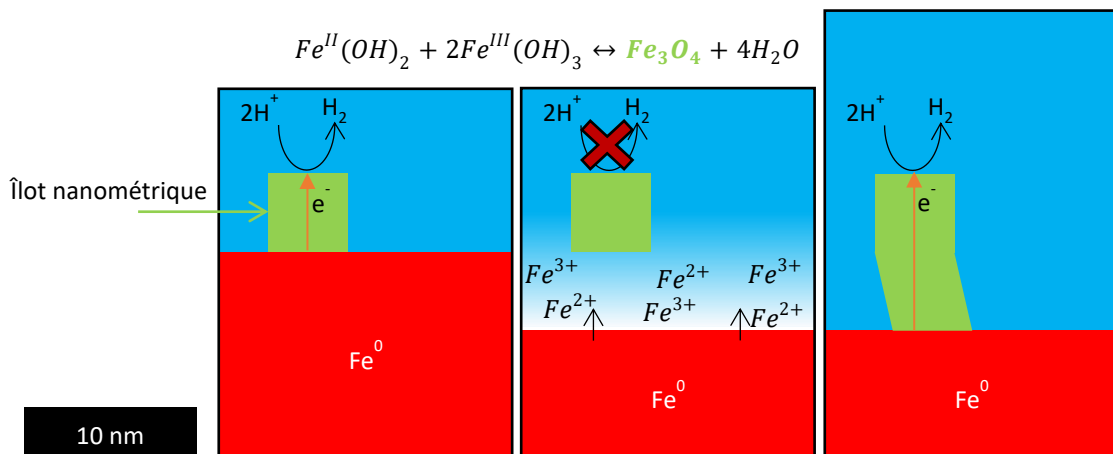
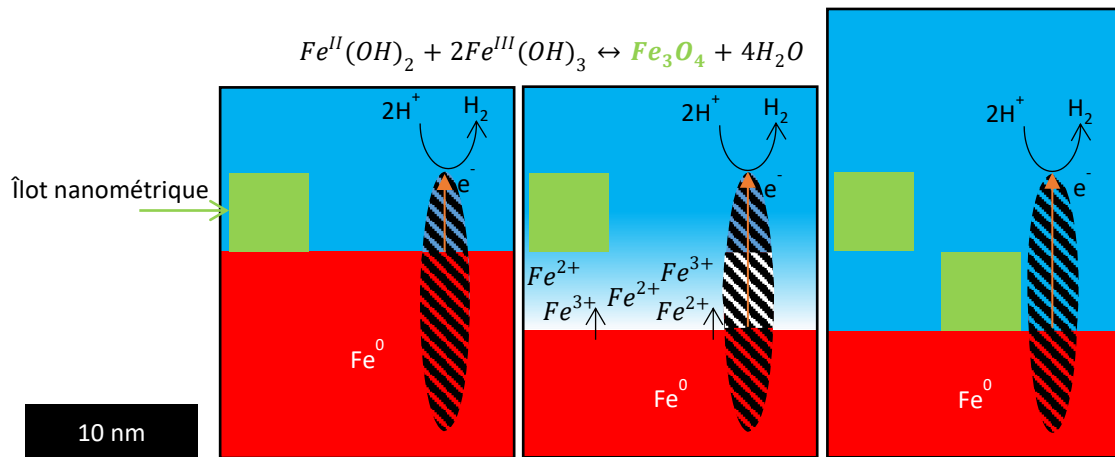


Figure 8- Formation d'un canal de conduction des électrons à partir de la précipitation de magnétite pour l'échantillon Armco

Pour l'échantillon P285NH, les îlots de magnétite ne sont pas connectés entre eux car la microstructure du métal permet au système d'avoir son propre réseau de conduction des électrons au travers des lamelles de cémentite comme expliqué dans la Figure 9.





### 3.4. Formation de la sidérite calciée conductrice

La couche de sidérite conductrice se forme à l'interface M/CPC de manière hétérogène sur les intervalles de temps étudiés (Figure 10).

Dans le cas des systèmes observés, et ce pour les deux nuances métalliques, il semblerait qu'un basculement du système s'opère entre 1 et 3 mois : d'une évacuation des électrons par les canaux de conduction vers la précipitation d'une sidérite calciée conductrice. Bien qu'il n'a pas été possible à ce jour de le vérifier, nous émettons l'hypothèse que dans sa structure, des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  sont substitués par des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , rendant la sidérite légèrement conductrice. Par des expérimentations de synthèse en laboratoire, Duboscq et al. [32] ont démontré qu'il est possible d'intégrer du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans la structure de la chukanovite, un carbonate de fer.

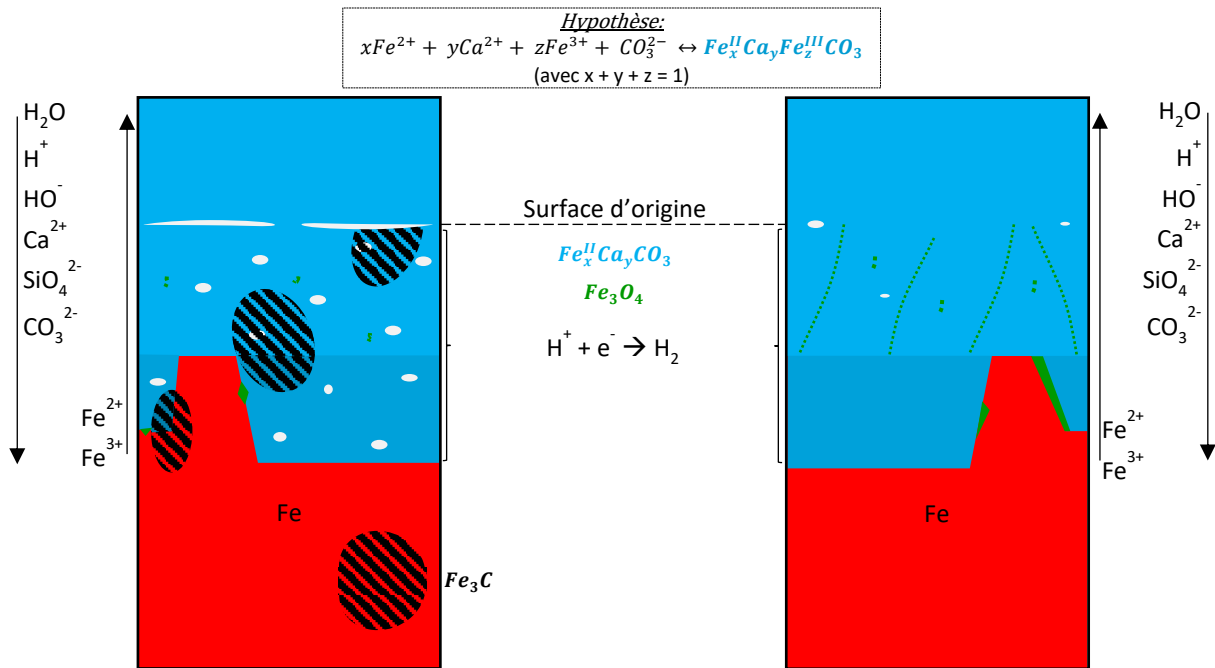


Figure 10- Formation de la couche de sidérite conductrice à l'interface M/CPC

Ici encore, il semble que le système évolue vers une plus grande capacité de production de  $Fe^{III}$  au niveau de l'interface M/CPC. D'après les équations (numéros Butler-Volmer) cela tendrait à montrer une augmentation du potentiel au niveau de l'interface M/CPC.

Au cours de cette étape, en parallèle de la formation de la sidérite conductrice, la précipitation de la magnétite à l'interface M/CPC a toujours cours comme explicité dans la partie 3.2.

### 3.5. Formation de la couche de nontronite

La couche de nontronite se forme à l'interface M/CPC de manière hétérogène sur les intervalles de temps étudiés comme présenté en Figure 11.

Cette formation pourrait être liée à une diminution de la concentration en  $CO_3^{2-}$  en solution. Le ratio de saturation de la sidérite ne serait alors plus favorable à sa précipitation. Le système change d'équilibre et passe en faveur de la précipitation des silicates de fer de type nontronite.

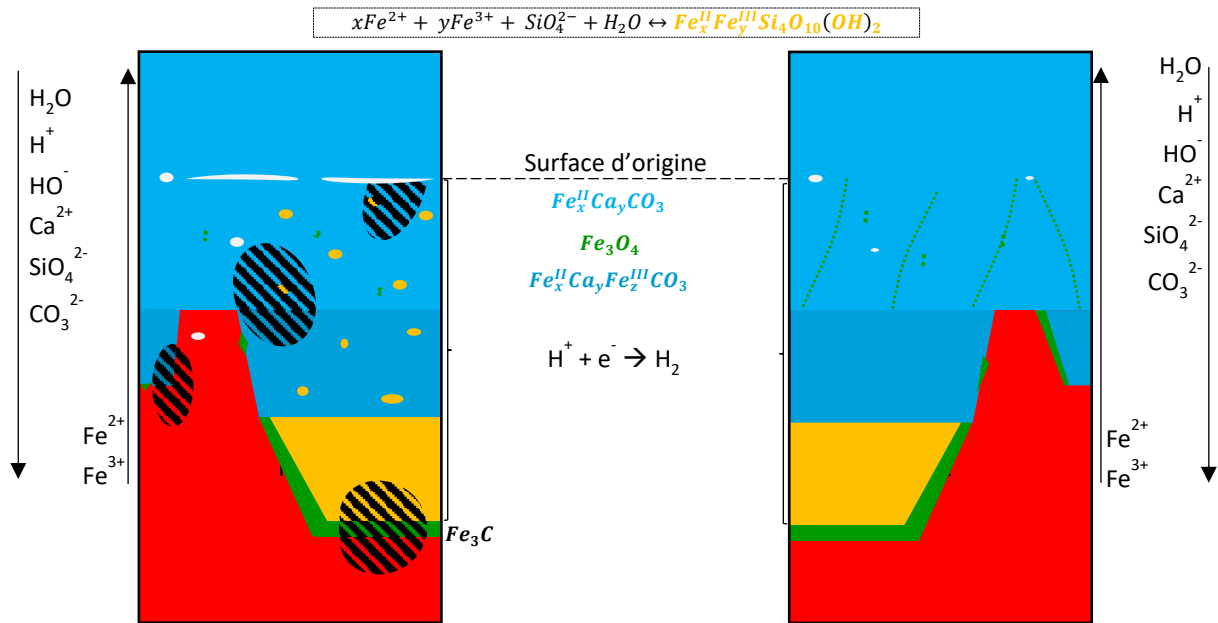


Figure 11- Formation de la couche de nontronite à l'interface M/CPC

La précipitation de la nontronite a fait l'objet de nombreuses études, notamment pour identifier les paramètres influençant sa cristallinité. Farmer et al. [33] et Harder et al. [34] rapportent que les proportions de Fe, Si et Al sont primordiales pour former une nontronite bien ordonnée. Par ailleurs, Farmer et al. [35] note que le calcium pourrait également favoriser la précipitation d'une nontronite bien organisée, mais qu'en revanche, la présence de carbonate favoriserait la formation d'une nontronite peu organisée. Dans cette thèse, l'absence d'aluminium dans le système, l'absence de calcium dans la structure de la nontronite et la présence de carbonate dans l'environnement pourrait expliquer le caractère désorganisé de la nontronite observé en MET.

En parallèle, la magnétite précipite à l'interface M/CPC comme explicité dans la partie 3.2. L'hypothèse d'une formation via un processus à l'état solide reste envisageable en présence de silicate de fer. Cette hypothèse pourra être vérifiée par l'étude de la perméabilité au deutérium de la magnétite formée dans le système purement silicaté.

## Références

- [1] C.A. Palacios, J.R. Shadley, Characteristics of corrosion scales on steels in a CO<sub>2</sub>-saturated NaCl brine, *Corrosion*. 47 (1991) 122–127.
- [2] A. Kahyarian, M. Achour, S. Nestic, CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel, Elsevier Ltd, 2017.
- [3] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) formation in the oil and gas industry, *Corros. Sci.* 142 (2018) 312–341.
- [4] M. Saheb, Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique, Université Paris-Est, 2010.
- [5] A. Fedrigo, F. Grazzi, A. Williams, A. Scherillo, F. Civita, M. Zoppi, Neutron diffraction characterization of Japanese armour components, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 908–915.
- [6] D. Crusset, Y. Linard, C. Martin, N. Michau, S. Necib, S. Schumacher, synthèse et bilan des travaux du groupement de laboratoires verre - fer - argiles, Rapp. Andra CGRPASCM 150029. (2015).
- [7] C. Jacques, thermodynamique des produits de corrosion, 2004.
- [8] D.D. Macdonald, M. Urquidimacdonald, Theory of Steady - State Passive Films Theory of Steady-State Passive Films, *J. Electrochem. Soc.* (1990) 2395–2402.
- [9] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, J. Talandier, Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4451–4467.
- [10] G. xian ZHAO, X. hong LU, J. min XIANG, Y. HAN, Formation Characteristic of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Layer of P110 Steel Investigated by SEM and Electrochemical Techniques, *J. Iron Steel Res. Int.* 16 (2009) 89–94.
- [11] M. Gao, X. Pang, K. Gao, The growth mechanism of CO<sub>2</sub> corrosion product films, *Corros. Sci.* 53 (2011) 557–568.
- [12] F. Martin, M. Fenart, C. De Saclay, Essais de corrosion de longue durée en argilite : prélèvements à 7 mois Rapport Intermédiaire CORRIDDA, 2009.
- [13] M. SCHLEGEL, C. BLANC, Characterization of the Iron-Clay Corrosion Interface From Corridda Setups, (2010).
- [14] M. Schlegel, C. Blanc, Characterization of the iron-clay interface of Corridda samples reacted for 27 months, 2012.
- [15] M.L. Schlegel, J. Varlet, C. Blanc, corrosion at the interface of steel in contact with clay or in a model microcontainer: results from the final corridda samples (76 months of reaction), 2015.
- [16] M.L. Schlegel, M. Sennour, C. Carrière, F. Martin, M. Fenart, J. Varlet, C. Blanc, P. Dillmann, D. Neff, J.J. Dynes, Corrosion at the steel-clay interface at 90 °C: nanoscale characterization of metal-replacing corrosion products, (2017).
- [17] F. Brucker, M.L. Schlegel, C. Blanc, Characterization of the (glass)-iron-clay interface reacted at 90°C for 24 months: Arcorr-2008 samples, 2012.
- [18] M.L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, M. Chorro, Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90°C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction, *Appl. Geochemistry*. 51 (2014) 1–14.

- [19] L.B. Railsback, Patterns in the compositions, properties, and geochemistry of carbonate minerals, *Carbonates and Evaporites*. 14 (1999) 1–20.
- [20] L.B. Railsback, Stability and solubility of carbonate minerals of divalent cations, *Some Fundam. Mineral. Geochemistry*. (2010) 2010.
- [21] A. Dugstad, Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion, *Corrosion*. 61 (2006) 1–18.
- [22] A. Michelin, E. Drouet, E. Foy, J.J. Dynes, D. Neff, P. Dillmann, Investigation at the nanometre scale on the corrosion mechanisms of archaeological ferrous artefacts by STXM, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 59–66.
- [23] Y. Leon, Etude d'aciers corrodés en laboratoire en milieu argileux et anoxique, 2013.
- [24] Y. Leon, P. Dillmann, D. Neff, M.L. Schlegel, E. Foy, J.J. Dynes, Interfacial layers at a nanometric scale on iron corroded in carbonated anoxic environments, *RSC Adv.* 7 (2017) 20101–20115.
- [25] Y. Leon, M. Saheb, E. Drouet, D. Neff, E. Foy, E. Leroy, J.J. Dynes, P. Dillmann, Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes, *Corros. Sci.* 88 (2014) 23–35.
- [26] R. De Motte, E. Basilico, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Necib, V. Deydier, D. Crusset, S. Marcelin, A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO<sub>2</sub> corrosion of low alloy steel, *Corros. Sci.* 172 (2020) 108666.
- [27] S.N. Esmaeely, Y. Choi, D. Young, S. Nešić, Effect of Calcium on the CO<sub>2</sub> of an Iron Carbonate Layer in Formation and Protectiveness Corrosion, *Nace Int.* 53 (2014) 1–6.
- [28] L.M. Tavares, E.M. da Costa, J.J. de O. Andrade, R. Hubler, B. Huet, Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO<sub>2</sub> high pressure environments, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 143–152.
- [29] M. Saheb, D. Neff, C. Bataillon, E. Foy, P. Dillmann, Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2201–2207.
- [30] C. Bataillon, Procédure de réalisation d'une solution synthétique de Bure à 90°C, 2008.
- [31] R. De Motte, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Necib, V. Deydier, D. Crusset, Near surface pH measurements in aqueous CO<sub>2</sub> corrosion, *Electrochim. Acta.* 290 (2018) 605–615.
- [32] J. Duboscq, M. Abdelmoula, C. Rémazeilles, M. Jeannin, R. Sabot, P. Refait, On the formation and transformation of Fe(III)-containing chukanovite,  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$ , *J. Phys. Chem. Solids.* 138 (2020).
- [33] V.C. Farmer, G.S.R. Krishnamurti, P.M. HtJANG, Synthetic allophane and layer-silicate formation in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-H<sub>2</sub>O systems at 23°C and 89°C in a calcareous environment, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 561–570.
- [34] H. Harder, Nontronite synthesis at low temperatures, *Chem. Geol.* 18 (1976) 169–180.
- [35] V.C. Farmer, W.J. McHardy, F. Elsass, M. Robert, hk-ordering in aluminous nontronite and saponite synthesized near 90°C: Effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 180–186.

# Conclusions et perspectives

Cette étude a été menée afin de préciser les mécanismes de corrosion pendant les trois premiers mois de la corrosion du fer dans l'eau porale du Cox à 120°C. Dans un premier temps, la caractérisation multi échelle des systèmes de corrosion formés sur deux substrats métalliques (ferritique et ferrito-perlitique) a été effectuée. Deux environnements de corrosion ont été étudiés : l'un en présence d'une réserve de silicium et en absence d'espèces carbonatées, l'autre dans la solution synthétique représentative de l'eau porale du Cox. L'observation de ces systèmes par des méthodes de caractérisations physico-chimiques a permis de comprendre l'influence des espèces silicatées et carbonatées sur la formation des couches de produits de corrosion, ainsi que celle de la microstructure du métal. Dans un second temps, le transport des espèces dans les CPC a été caractérisé ainsi que les transferts électroniques afin de comprendre les différentes étapes des processus qui conduisent à la croissance des couches de produits de corrosion.

La caractérisation chimique des faciès de corrosion a été abordée via une méthodologie d'analyse multi échelle et multi technique des couches de produits de corrosion. Cette méthodologie a permis de caractériser la morphologie (MEB, STEM, MET), la composition élémentaire (EDS) et la nature ( $\mu$ -Raman, SAED, STXM/XANES) de tous les produits de corrosion, de l'échelle micrométrique à nanométrique.

En milieu silicaté, les couches de produits de corrosion sont formées d'une couche de produits de corrosion interne (PCi) dont la croissance s'est effectuée sous la surface d'origine des substrats métalliques non corrodés et de produits de corrosion externe (PCe), au-delà de cette surface d'origine. Les PCi sont composés d'une couche nanométrique constituée de grains nanocristallins de magnétite compacts et adhérents au métal, avec, localement, une épaisseur de couche allant jusqu'à plusieurs micromètres du fait de la microstructure du substrat métallique. Les produits de corrosion externe sont composés de phyllosilicate de fer de type smectite et serpentine, plus poreux que la magnétite des PCi et faiblement adhérents.

Dans l'eau porale synthétique représentative de l'eau porale du Cox, après 1 et 3 mois de corrosion, les CPC sont principalement composées d'une bicouche de sidérite calcifiée. Dans cette étude, il a été démontré que la délimitation entre la couche interne et la couche externe de sidérite correspond à la surface d'origine des substrats métalliques. Ainsi les PCi correspondent au volume occupé à l'origine par le métal alors que les PCe correspondent au relargage des espèces ferreuses surnuméraires précipitées. En présence de perlite dans la microstructure du métal, la sidérite des PCi

présente des nanopores et la sidérite des P<sub>Ce</sub> y est très peu adhérente. En comparaison, en absence de perlite, la sidérite des P<sub>CI</sub> présente une porosité beaucoup plus faible et les P<sub>CI</sub> sont adhérentes aux P<sub>Ce</sub>. La caractérisation de l'interface M/CPC a révélé des îlots nano à micrométriques de magnétite. Après 3 mois de corrosion, une couche de silicate de fer de type nontronite a également été caractérisée localement proche de l'interface M/CPC, avec directement en contact avec le métal, une couche continue de magnétite de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. La présence de cette couche de silicate de fer a été attribuée à une réduction de la concentration en carbonate dissout en solution réduisant de manière significative le ratio de saturation de la sidérite et donc sa précipitation. Pour l'échantillon P285NH, la précipitation des silicates de fer va combler les porosités des couches carbonatées des P<sub>CI</sub>.

L'évolution du faciès de corrosion de 1 à 3 mois ainsi que le traçage des espèces carbonatées dans un milieu enrichi en <sup>13</sup>C ont mis en évidence que l'oxydation du fer se poursuit localement au niveau de l'interface M/CPC. Une fois la bicouche carbonatée formée, les processus de corrosion se poursuivent donc localement de manière hétérogène le long de l'interface M/CPC. Les faibles différences sur les épaisseurs moyennes de produits de corrosion mesurées entre les échantillons corrodés pendant 1 et 3 mois montrent que les processus de corrosion ont subi un ralentissement dès le premier mois. La présence des CPC autour des substrats métalliques influence donc la vitesse de corrosion principalement sur le premier mois. L'absence de caractérisation d'une couche d'oxyde imperméable à l'interface M/CPC suggère que ce ralentissement de la vitesse de corrosion n'est pas lié à un processus de passivation des métaux à ces durées d'expérience.

Les coupons corrodés durant 1 et 3 mois ont fait l'objet d'une étude spécifique dédiée à la compréhension de leurs propriétés physiques. Pour cela des expériences de réimmersion en solution deutérée ainsi que des analyses de conductivité ont été mises en place. Les analyses du deutérium par ToF-SIMS dans la couche montre que l'eau peut circuler dans toutes les CPC. A ce stade de la corrosion, la réaction cathodique n'est donc pas limitée par le transport des espèces en solution. De plus, grâce aux études par C-AFM conduites sur coupe transversale, il a été mis en évidence que les électrons peuvent circuler du métal vers les produits de corrosion situés sous la surface d'origine. La réaction cathodique peut donc avoir lieu dans tous les produits de corrosion interne, et ce pour les deux nuances métalliques et aux deux échéances de corrosion.

Une différence est à noter cependant entre les observations de conductivité réalisées sur l'acier ferrito-perlitique et sur la ferrite. Sur l'acier ferrito-perlitique, les électrons peuvent passer du métal vers les CPC au travers des lamelles de cémentite qui sont d'excellents conducteurs électriques. Il est probable que la cinétique du transfert électronique soit rapide. Pour la ferrite, les électrons

circulent quant à eux au travers d'un réseau de phases conductrices nanométriques, très probablement constituées de magnétite, connectées au métal dans le volume de la sidérite des PCI. De plus, après 3 mois de corrosion, la présence d'une couche de sidérite conductrice de plusieurs micromètres d'épaisseur et exempte de canaux de conduction de magnétite a été identifiée à l'interface M/CPC. Elle permet également les déplacements d'électrons du métal vers les CPC avec une conductance plus faible.

Nous avons donc émis l'hypothèse que pour la ferrite, ces phases qui permettent le déplacement des électrons conditionnent un transfert électronique plus faible que sur l'acier ferrito-perlitique. Cette différence entre l'acier ferrito-perlitique et la ferrite pourrait être la cause des différences observées sur les vitesses de corrosion à long terme sur les expériences intégrales CORRIDA (ferrito-perlitique) et Arcorr2008 (ferritique) qui montrent un ralentissement plus important après deux ans de corrosion dans l'argile du Cox de la matrice ferritique. Cette différence dans la cinétique des transferts de charge pourrait également conditionner la croissance d'une couche d'oxyde passivante à l'interface M/CPC.

Plusieurs interrogations demeurent. L'observation des canaux de conduction de magnétite dans le volume des couches, bien qu'évoqué comme hypothèse dans la bibliographie, a été clairement mise en évidence dans le cadre de cette étude. La détermination de sa morphologie dans le volume à l'aide de techniques de tomographie FIB bénéficiant d'une résolution spatiale adaptée à la caractérisation des ces canaux nanométriques, permettraient d'affiner la compréhension de l'agencement de ces canaux au sein de la couche. L'identification de la sidérite conductrice a également été effectuée pour la première fois dans une étude de corrosion en milieu carbonaté. Une simulation numérique de la structure de la sidérite avec plusieurs proportions de Fe<sup>III</sup> serait une valeur ajoutée pour comprendre la proportion en Fe<sup>III</sup> nécessaire pour caractériser des déplacements électroniques dans cette phase.

Ces avancées dans la compréhension de la réaction cathodique refont émerger des problématiques sur le rôle des couches de produits de corrosion sur les processus électrochimiques. Les propriétés en conduction des CPC ont ici été caractérisées sur des systèmes de corrosion dits paramétriques du fait de l'absence d'argile de site et de la température plus élevée. Il serait évidemment intéressant d'utiliser la méthode de caractérisation de conductivité à l'échelle nanométrique par C-AFM sur les expériences intégrales afin d'approfondir l'étude des déplacements électroniques dans les CPC.





# ANNEXES

# ANNEXE A : Aux origines de la radioactivité

La matière usuelle, celle qui nous entoure au quotidien, est principalement constituée de 3 particules : les protons, les neutrons et les électrons.

Ces particules peuvent former des atomes, constitués d'un noyau (ou nucléide) comportant des protons (chargés positivement) ou des neutrons (non chargés) entouré d'électrons (chargés négativement). Le nombre de protons est une caractéristique intrinsèque d'un élément qui va en définir ses propriétés chimiques. Cette observation a permis à Dimitri Mendeleïev (1834-1907) d'établir une classification des éléments en 1869 encore utilisée de nos jours (Figure 1).

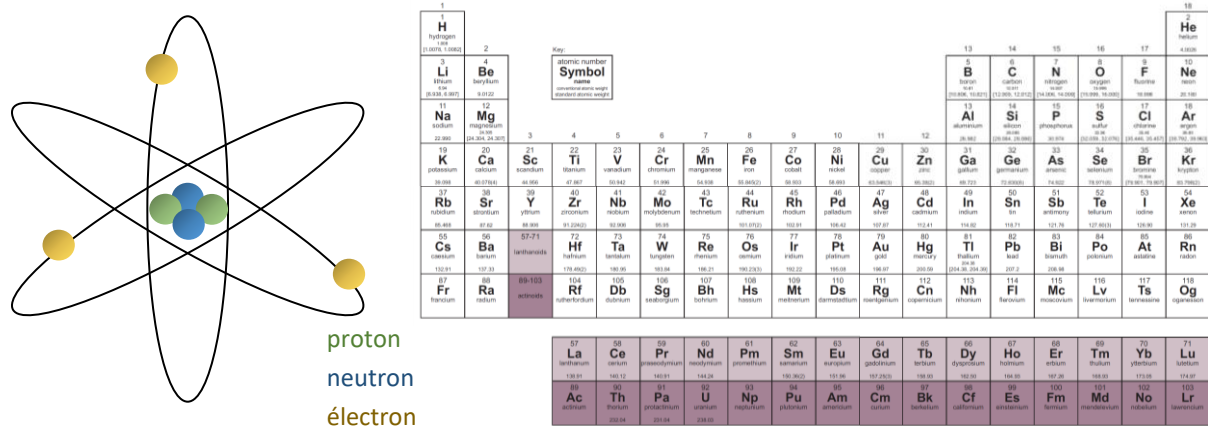


Figure 1- Schéma d'un atome (gauche) et tableau périodique des éléments (droite)

En dépit de la proximité de leurs charges positives au sein du noyau et les forces de répulsion associées, il existe une multitude de nucléides qui perdurent indéfiniment, dits stables. Lorsque les forces de répulsions entre proton l'emportent sur la stabilité de l'ensemble des protons et neutrons (nucléons), le noyau est dit instable. Cette instabilité du noyau se traduit par une transformation spontanée et imprévisible appelée désintégration radioactive. Cette dernière aboutit à l'émission d'une particule, plus stable, et d'un rayonnement. On parle alors d'atomes radioactifs et leur noyau est appelé un radionucléide ou nucléide radioactif.

La radioactivité est un phénomène physique présent naturellement dans l'univers. Sa découverte remonte à 1896 lorsque Henri Becquerel (1852-1908) tenta de trouver des similitudes entre les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence de l'uranium avec les rayons X, découvert un an plus tôt par Wilhelm Röntgen (1845-1923). Par le même procédé que ce dernier, il découvrit qu'un film photographique pouvait être impressionné par des sels d'uranium mais sans avoir été exposé à la lumière. Il en déduisit que l'uranium émet un rayonnement invisible spontané, différents des rayons X, qui persiste avec le temps. Par la suite, Marie Curie (1867-1934), au cours de ses travaux sur les minerais, découvrit que d'autres éléments, tel que le thorium, émettent des

rayonnements. Elle donna le nom de radioactivité (du latin *radius* : rayon) à ces rayonnements, les assimilant à une propriété générale de la matière. Une dizaine de radionucléides peuvent être repérés dans l'air, le sol, l'eau et les organismes vivants. On en distingue deux catégories :

- Les radionucléides de période radioactive très longue présents sur Terre depuis sa formation (potassium 40, uranium 238, uranium 235, thorium 232)
- Les radionucléides créés en permanence dans la haute atmosphère sous l'effet des rayonnements cosmiques (carbone 14, krypton 85, sodium 22).

En 1898, Ernest Rutherford (1871-1937) identifia 3 types de radioactivité en observant l'effet d'un champ électrique sur les émissions radioactives. Par le sens de déviation des émissions radioactives, il identifia les rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , chargés positivement, négativement et neutre respectivement.

L'homme fut capable de maîtriser le phénomène de radioactivité grâce à la découverte de la radioactivité artificielle en 1934 par Irène (1897-1956) et Frédéric Joliot-Curie (1900-1958). A partir de là, son utilisation au quotidien s'intensifia (médecine, biologie, datation et énergie). La connaissance de ses propriétés amène toutefois à en contrôler son utilisation et ses rejets.

La désintégration radioactive d'un radionucléide amène à la formation d'un nucléide plus stable combiné à un rayonnement. Cette désintégration peut se produire sur un temps variable en fonction de chaque radionucléide. Cette période de temps variable, dite période radioactive ou  $T_{1/2}$ , correspond au temps nécessaire pour que l'activité<sup>1</sup> d'un radionucléide diminue de moitié. Le rayonnement émis lors de cette désintégration peut être de différents types :

- (i) Le rayonnement Alpha  $\alpha$  correspond à l'émission d'un noyau d'hélium,
- (ii) Le rayonnement Beta  $\beta$  correspond à l'émission d'un électron  $\beta^-$  ou d'un antiélectron  $\beta^+$  (ou positon),
- (iii) Le rayonnement Gamma  $\gamma$  correspond à l'émission d'une onde électromagnétique (photon) très énergétique,

Des exemples des propriétés des radionucléides et de leur domaine d'application sont présentés dans le Tableau 1.

Ces rayonnements ont la capacité d'ioniser la matière avec des effets sur la matière inerte (court-circuit sur composant électronique, rupture de gaines des crayons de combustible des réacteurs nucléaires, rupture de cuve des réacteurs à eau) et vivante (perturbation du métabolisme cellulaire, modification des filaments en double hélice de l'ADN amenant cancer ou mort cellulaire, effets

---

<sup>1</sup> Activité : Nombre de noyaux d'atomes qui se désintègre spontanément par unité de temps – en Becquerel

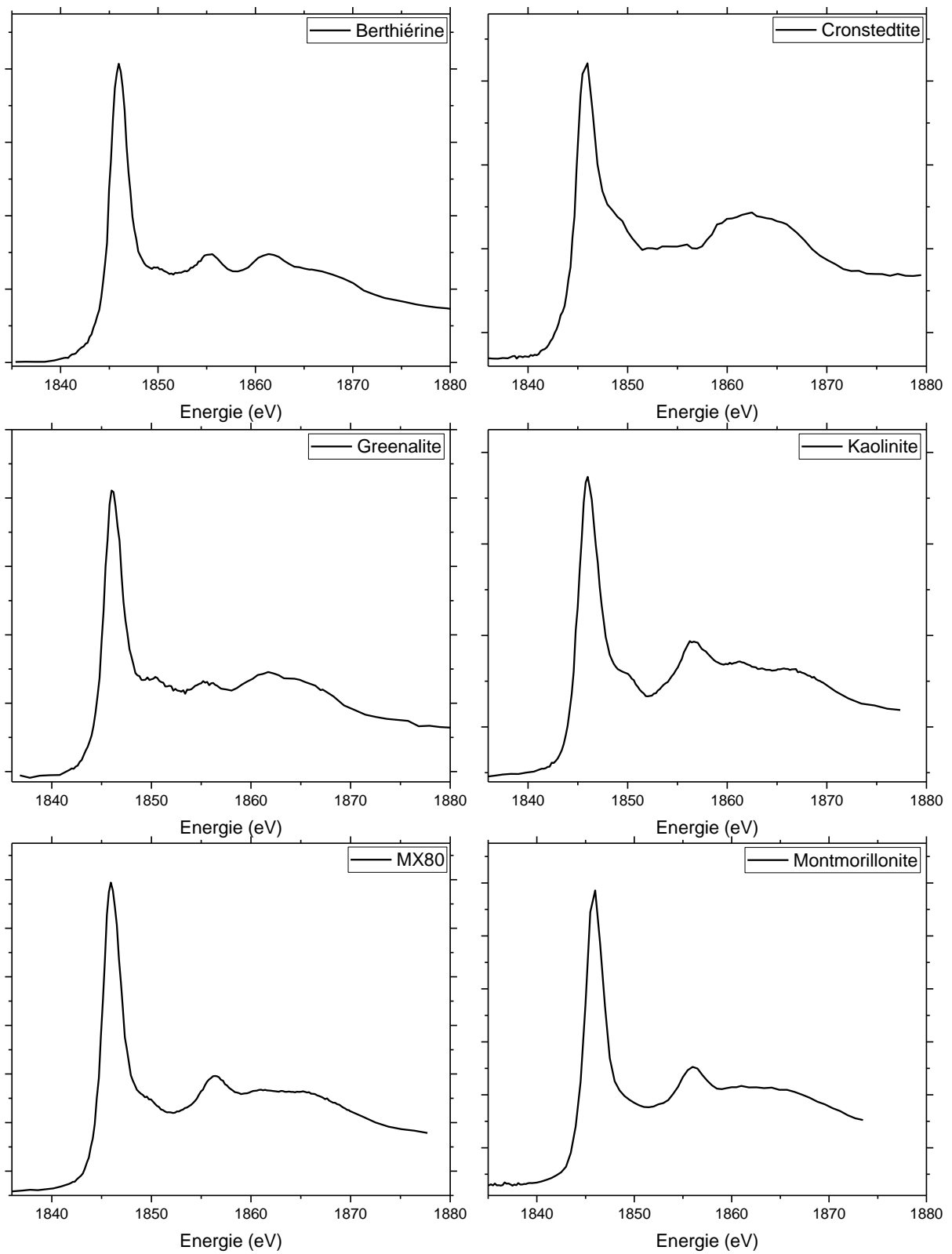
stochastiques et déterministe en fonction de la dose). Si les effets sur la matière inerte peuvent être évités en changeant les pièces de manière régulière, les effets sur le vivant nécessitent surveillance des radionucléides, avant, pendant et après utilisation.

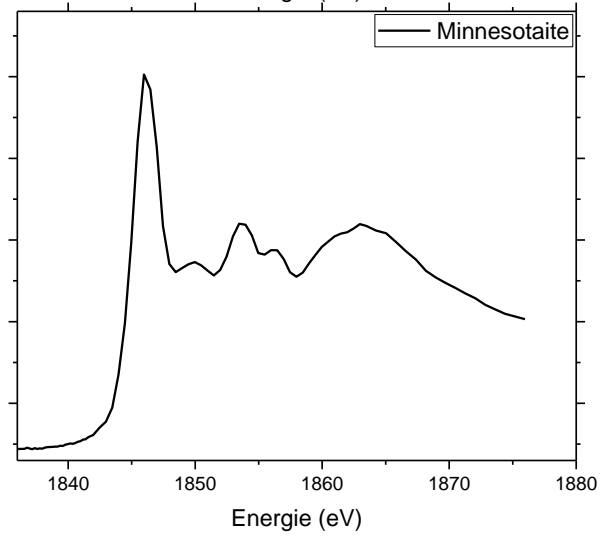
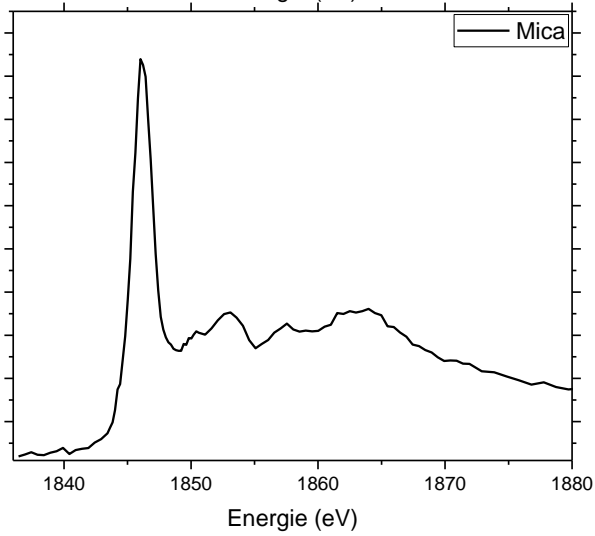
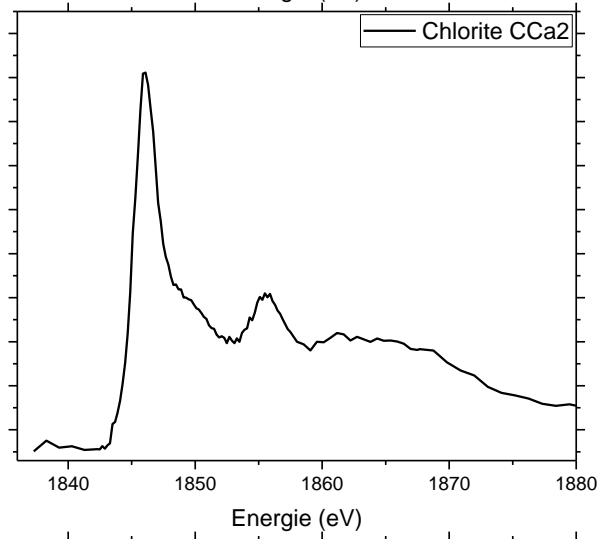
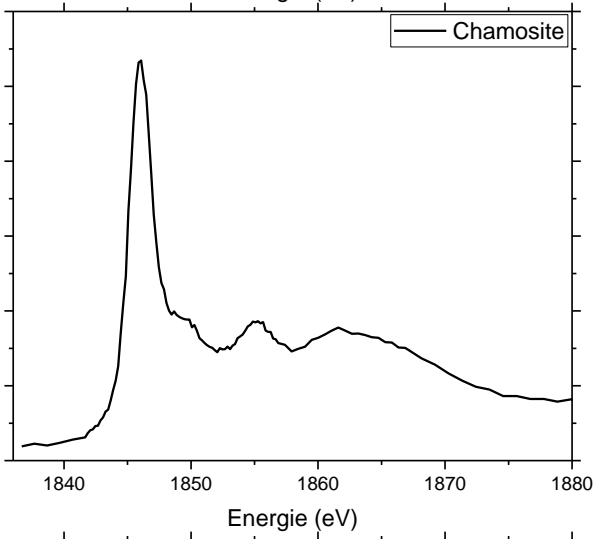
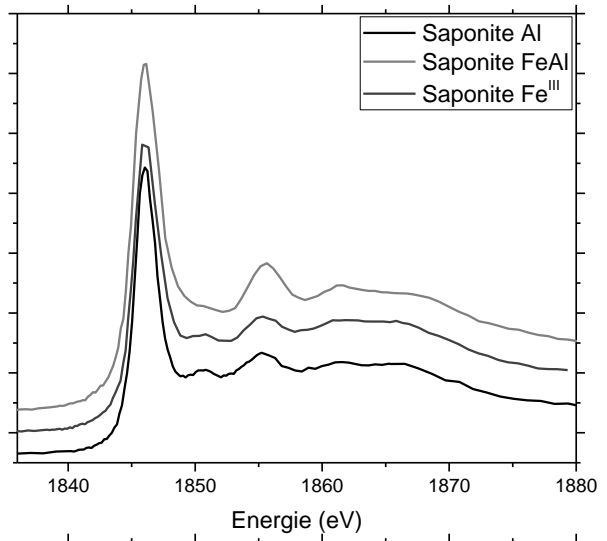
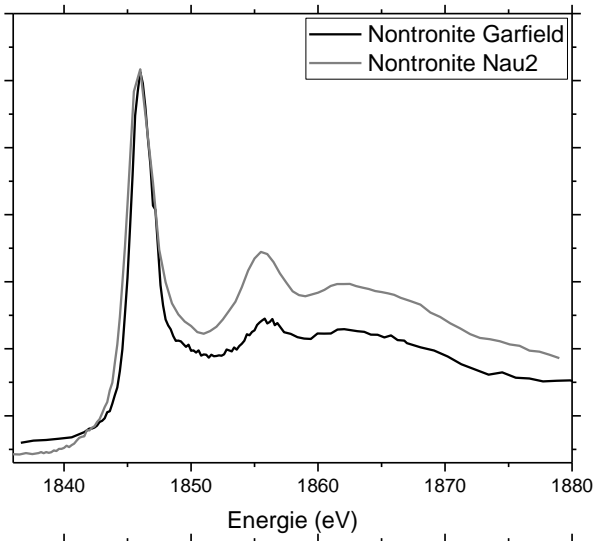
*Tableau 1- Exemple de propriétés de radionucléides*

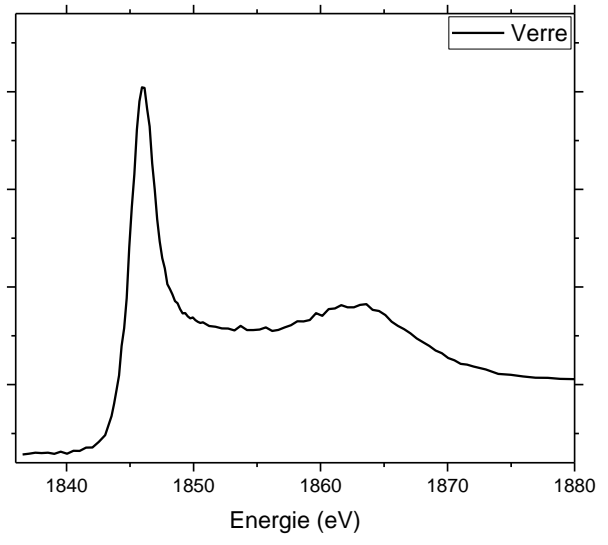
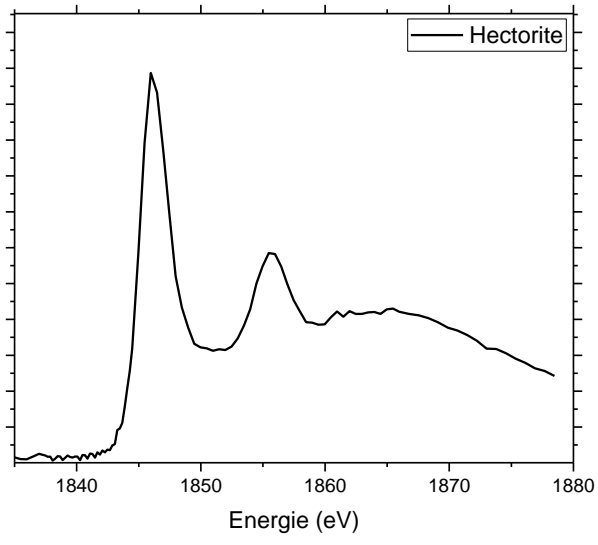
Nom	T <sub>1/2</sub>	Rayonnement	Particule	Naturelle/Artificielle	Application
U <sup>238</sup>	4,5.10 <sup>9</sup> ans	α	Th <sup>234</sup>	Naturelle	Nucléaire
Th <sup>234</sup>	24,1 jours	β-	Pa <sup>234</sup>	Naturelle	Marqueur
K <sup>40</sup>	1,3.10 <sup>9</sup> ans	β-	Ca <sup>40</sup>	Naturelle	Datation
C <sup>14</sup>	5,7.10 <sup>3</sup> ans	β-	N <sup>14</sup>	Naturelle	Datation
F <sup>18</sup>	110 min	β+	O <sup>18</sup>	Naturelle/Artificielle	Marqueur

## ANNEXE B :

Spectre d'absorption au seuil K du silicium. Base de données de références de silicate de fer du LAPA.





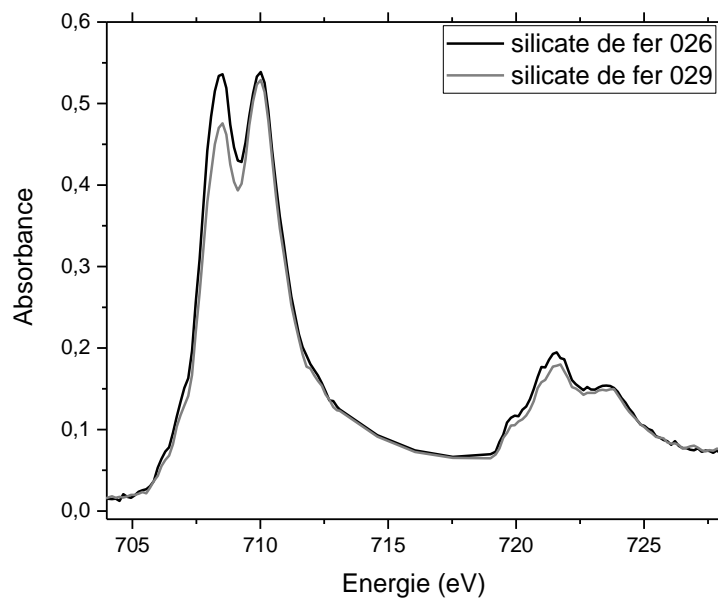




## ANNEXE C :

Spectres d'absorption au seuil L du fer acquis sur les silicates de fer présents dans la porosité de la sidérite des PCi pour l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois

Afin d'étudier la valence du fer dans la nontronite présente sur l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois dans l'eau porale du Cox, d'autres spectres d'absorption ont été acquis au seuil L du fer. Les spectres sont présentés en figure ci-dessous. Les spectres mettent en évidence d'autres variations d'intensité des bandes  $L_{2a}$  et  $L_{2b}$  caractéristiques du  $Fe^{II}$  et du  $Fe^{III}$  respectivement. Ces spectres suggèrent que la valence du fer n'est pas homogène dans le composé.

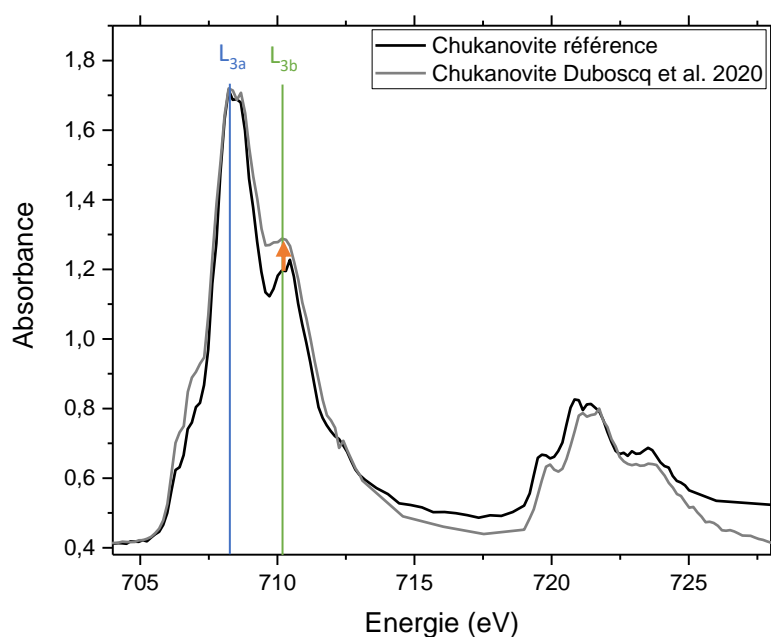


*Spectres d'absorption au seuil L du fer acquis dans les silicates de fer présents sur l'échantillon P285NH corrodé pendant 3 mois dans l'eau porale du Cox*

## ANNEXE D :

Evolution du spectre d'absorption au seuil L du fer entre une référence de chukanovite et une chukanovite de synthèse dopé en  $\text{Fe}^{3+}$

Afin d'appréhender l'évolution du spectre d'absorption d'un carbonate de fer comportant du  $\text{Fe}^{3+}$  dans sa structure, la chukanovite dopée en  $\text{Fe}^{3+}$  à hauteur de 11-13%<sub>m</sub> environ et synthétisée selon le protocole de Duboscq et al. [1] a été analysée en STXM/XANES. Son spectre d'absorption est comparé à celui d'une chukanovite de référence sur la figure ci-dessous. La flèche orange met en évidence l'augmentation de la bande d'absorption caractéristique de la présence de Fe à la valence +III.



*Spectres d'absorption au seuil L du fer d'une chukanovite partiellement oxydée et d'une chukanovite de référence*

- [1] J. Duboscq, M. Abdelmoula, C. Rémazeilles, M. Jeannin, R. Sabot, P. Refait, On the formation and transformation of Fe(III)-containing chukanovite,  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$ , J. Phys. Chem. Solids. 138 (2020).





**Titre :** Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique : caractérisation multi-échelle des propriétés physico-électrochimiques des couches de produits de corrosion.

**Mots clés :** Fer, Acier, corrosion, anoxique, magnétite, sidérite, nontronite

**Résumé :** Comme tous les pays produisant de l'électricité par la filière nucléaire, la France envisage d'enfouir les déchets radioactifs en site géologique profond. Le concept comprend l'enrobage des radionucléides dans une matrice vitreuse et son confinement dans un conteneur en acier. Ce conteneur doit résister plus de 1000 ans dans un environnement anoxique saturé en eau, contenant des espèces carbonatées et argileuses. De précédentes études sur menées sur des expériences de laboratoire (<4 ans) et sur des analogues archéologiques (450 ans) ont mis en évidence la présence de couches de produits de corrosion (CPC) constituées d'oxyde, silicate et carbonate de fer distribués de manière hétérogène à l'échelle nanométrique. La connaissance de l'influence de ces différentes phases formées sur les mécanismes de corrosion et in fine sur les vitesses de corrosion doit encore être améliorée. Plus particulièrement, la localisation de la réaction cathodique dans ces systèmes de corrosion multi-couches doit encore être établie.

Ce travail de thèse considère les interactions entre le fer et l'eau poreuse du Cox sur deux échéances de corrosion courtes (1 et 3 mois) en comparaison des durées des expériences préalablement mises en place. Deux matériaux métalliques ont été comparés: un acier ferrito-perlitique et un fer pur afin de comprendre l'influence de la cémentite sur la cinétique de corrosion.

La morphologie et la nature des phases ont été caractérisées de l'échelle micrométrique (MEB-EDS,  $\mu$ -Raman) à nanométrique (STEM, MET-SAED, STXM/XANES). Le transport d'espèces dans les CPC a été étudié à l'aide d'expériences en milieux isotopiques marqués ( $^2\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) détectés par ToF-SIMS. Enfin, les transferts électroniques ont été étudiés en surface par conductimétrie et en coupe transversale par C-AFM.

Les résultats montrent qu'après 1 mois dans l'eau du Cox, les CPC sont formées d'une bicouche de sidérite calcifiée (10%<sub>m</sub> Ca) isolante avec des îlots nanométriques de magnétite dans la couche interne et nano à micrométrique à l'interface M/CPC. Il a été montré que l'interface entre les deux couches délimite la surface d'origine des substrats métalliques. La couche interne comporte des canaux conducteurs connectés au métal permettant d'évacuer les électrons produits par la réaction anodique. Ces canaux diffèrent selon la matrice métallique et correspondent à la cémentite pour l'acier ferrito-perlitique et à des canaux nanométriques de magnétite pour le fer pur.

Après 3 mois de corrosion, les processus de corrosion continuent de manière hétérogène à l'interface M/CPC. Une couche discontinue de sidérite faiblement conductrice est identifiée à l'interface M/CPC. Sous cette couche apparaît également localement une couche de nontronite isolante ainsi qu'une couche de magnétite continue. En ce qui concerne les déplacements électroniques, ils ont toujours lieu par la cémentite pour l'acier ferrito-perlitique. En revanche, pour le fer pur, la faible conductivité de la sidérite pourrait affecter l'évacuation électronique ; impacter la cinétique de la réaction cathodique et ainsi la vitesse de corrosion du fer pour des durées supérieures.

Ces résultats fondamentaux pourraient être reliés avec la formation de la couche de passivation des aciers observée lors d'expériences de laboratoire de plusieurs années. Des perspectives de recherche combinant étude des transferts électroniques M/CPC et passivation des aciers peuvent être envisagées.

**Title :** Iron corrosion mechanism in anoxic media : multiscale characterization of the physico-electrochemical properties of the corrosion product layers

**Key words :** Iron, steel, corrosion, anoxic, magnetite, siderite, nontronite

**Abstract:** As all countries producing power by nuclear industry, France plans to bury radioactive waste in a deep geological site. The concept includes embedding the radionuclides in a glassy matrix and confining them in a steel container. This container should last over 1000 years in a water saturated anoxic environment, containing carbonate and clay species. Previous studies on laboratory experiments (<4 years) and on archaeological analogues (450 years) have demonstrated the presence of layers of corrosion products (CPL) consisting of iron oxide, silicate and carbonate distributed heterogeneously at nanoscale. Knowledge of the influence of these different phases formed on corrosion mechanisms and ultimately on corrosion rates must be further improved. More particularly, the location of the cathodic reaction in these multilayer corrosion systems has yet to be established.

This thesis considers the interactions between iron and Cox pore water over two short corrosion periods (1 and 3 months) in comparison with the durations of the experiments previously set up. Two metallic materials were compared: a ferrito-pearlitic steel and a pure iron in order to understand the influence of cementite on the corrosion kinetics.

The morphology and nature of the phases were characterized from micrometric (SEM-EDS,  $\mu$ -Raman) to nanometric (STEM, TEM-SAED, STXM/XANES) scale. Mass transport in the CPL was studied using experiments in labelled isotopic media ( $^2\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) detected by ToF-SIMS. Finally, the electronic transfers were studied at the surface by conductimetry and in cross section by C-AFM.

The results show that after 1 month in the Cox water, the CPL are formed of an insulating Ca-siderite bilayer (10%<sub>m</sub> Ca) with nanometric islets of magnetite in the inner layer and nano to micrometric islets at the M/CPL interface. The interface between the two layers has been shown to delimit the original surface of both metal substrates. The inner layer has conductive channels connected to the metal to evacuate the electrons produced by the anodic reaction. These channels differ depending on the metal matrix and correspond to cementite for the ferritic-pearlitic steel and to nanoscale magnetite channels for the pure iron.

After 3 months of corrosion, corrosion processes continue heterogeneously at the M/CPL interface. A discontinuous layer of weakly conductive siderite is identified at the M/CPL interface. Under this layer also appears locally an insulating layer of nontronite as well as a continuous magnetite layer. As far as electronic transports are concerned, they always take place through the cementite for the ferrito-pearlitic steel. In contrast, for the pure iron, the low conductivity of siderite may affect electrons evacuation; influence the kinetics of the cathodic reaction and the corrosion rate of iron for longer durations. These fundamental results may be related to the formation of the steel passive layer observed in laboratory experiments of several years. Research perspectives combining studies of M/CPL electronic transfers and steels passivation can be considered.